

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 807**

51 Int. Cl.:

<b>A01N 25/30</b>	(2006.01)	<b>C07C 303/18</b>	(2006.01)
<b>A01N 57/20</b>	(2006.01)	<b>C07C 209/12</b>	(2006.01)
<b>A01P 13/00</b>	(2006.01)	<b>C11D 1/28</b>	(2006.01)
<b>A01N 25/02</b>	(2006.01)	<b>C11D 1/74</b>	(2006.01)
<b>A62D 1/02</b>	(2006.01)	<b>C08G 65/26</b>	(2006.01)
<b>B01F 17/00</b>	(2006.01)		
<b>C07C 69/593</b>	(2006.01)		
<b>C07C 231/12</b>	(2006.01)		
<b>C09K 8/00</b>	(2006.01)		
<b>C07C 69/533</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.10.2011 PCT/US2011/057616**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2012 WO12061106**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2011 E 11838510 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018 EP 2632271**

54 Título: **Formulaciones de glifosato basadas en composiciones derivadas de metátesis de aceites naturales**

30 Prioridad:

**25.10.2010 US 406556 P**  
**25.10.2010 US 406547 P**  
**25.10.2010 US 406570 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.;**  
**MALEC, ANDREW, D. y**  
**WOLFE, PATRICK, SHANE**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 702 807 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

Formulaciones de glifosato basadas en composiciones derivadas de metátesis de aceites naturales

## 5 Campo de la invención

La invención se refiere a formulaciones de glifosato, y particularmente a composiciones útiles en estas que se derivan de metátesis de aceite natural.

## 10 Antecedentes de la invención

15 La N-fosfonometilglicina ("glifosato") es un herbicida de aplicación foliar bien conocido postemergente. Cuando las formulaciones de glifosato se aplican a hojas o tallos verdes, el glifosato se mueve a través de la planta por lo que toda la planta muere. El glifosato actúa mediante la interrupción de una enzima vegetal, la EPSP sintetasa, involucrada en la producción de aminoácidos que son esenciales para el crecimiento de la planta. Debido a que la enzima no está presente en humanos o animales, el glifosato tiene una toxicidad muy baja para humanos o animales. El glifosato se formula y aplica típicamente en forma de una sal soluble en agua aceptable agriculturalmente, por ejemplo, la sal de potasio o isopropilamina.

20 Los tensioactivos se emplean como adyuvantes en las formulaciones de sal de glifosato para mejorar la eficacia herbicida. Los tensioactivos ayudan a que las formulaciones funcionen al mejorar dos aspectos de una gota asperjada: la humectación de la superficie de la hoja y la penetración de la gota asperjada a través de la cutícula de la hoja en los tejidos de la planta. Además, los adyuvantes ayudan en la translocación sistémica del herbicida en toda la planta. Se ha enseñado una variedad amplia de tensioactivos que son adecuados para su uso (ver, por ejemplo, las listas exhaustivas de los tipos de tensioactivos enseñados en las patentes de Estados Unidos núms. 7,049,270 y 7,135,437). Un problema continuo con las formulaciones de glifosato es cómo formular composiciones de glifosato acuosas altamente concentradas a la vez que se mantiene una buena estabilidad, particularmente a temperaturas frías o elevadas (ver, por ejemplo, Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos Núm. 2009/0318294).

30 Se han preparado formulaciones de glifosato que contienen tensioactivos tales como óxidos de aminas grasas, amidoaminas, alquilbetaínas y otras composiciones (ver, por ejemplo, Patentes de Estados Unidos Núms. 6,908,882 y 6,992,046y Publicaciones de Solicitudes de Patentes de Estados Unidos Núms. 2010/0113274 y 2009/0018018). Estos tensioactivos se elaboran mediante la derivación de ésteres o amidas grasas elaboradas a partir de triglicéridos, típicamente grasas animales o vegetales. En consecuencia, la porción grasa del ácido o éster tendrá típicamente 6-22 carbonos con una mezcla de cadenas saturadas e insaturadas internamente. En dependencia de la fuente, el ácido o éster graso a menudo tiene una preponderancia de componente C<sub>16</sub> a C<sub>22</sub>. Por ejemplo, la metanólisis del aceite de soja proporciona los ésteres metílicos saturados de los ácidos palmítico (C<sub>16</sub>) y esteárico (C<sub>18</sub>) y los ésteres metílicos insaturados de los ácidos oleico (C<sub>18</sub> monoinsaturado), linoleico (C<sub>18</sub> diinsaturado) y  $\alpha$ -linolénico (C<sub>18</sub> triinsaturado). El éster graso es un buen material de partida para la fabricación de óxido de amina, amidoamina o alquilbetaína.

40 El documento WO 2007/143788 A1 describe un método para preparar una mezcla de glifosato para un tanque para aspersión que comprende (a) proporcionar un concentrado de ácido de glifosato; (b) proporcionar una composición alcalina; y (c) formar una mezcla diluida de concentrado de ácido de glifosato y una composición alcalina en el tanque para aspersión mediante la adición de una composición que comprende el concentrado de ácido de glifosato a una mezcla acuosa diluida de la composición alcalina. El documento WO 01/32019 A1 se refiere a emulsiones para aplicación agrícola, que comprende (a) pesticidas y (b) amidoaminas de ácidos grasos y/o sus productos de cuaternización. El documento WO 01/08482 A1 describe un concentrado de solución herbicida que comprende de 30 % en peso a saturación de una sal de glifosato soluble en agua y de 8 a 20 % en peso de tensioactivo que comprende: 10 a 100 % en peso basado en el peso total de tensioactivo de un óxido de alquilamidoamina y/o alquenilamidoamina de la fórmula mostrada en el documento WO 01/08482 A1; y de 0 a 90 % en peso basado en el peso total de tensioactivo de éter carboxilato. El documento WO 2008/068214 A2 se refiere a formulaciones de fenoxi ácido que comprenden como adyuvante al menos un tensioactivo de alquilamidopropil dialquilamina. El documento WO 01/08480 A1 describe la preparación de glifosato en forma de la sal de amonio de este como un intermediario que se dice es útil en el procesamiento adicional junto con un tensioactivo para elaborar una formulación de herbicida en partículas secas soluble en agua o dispersable en agua. El documento WO 01/95720 A1 se refiere al uso de un compuesto amino, que es un tensioactivo de esteramina o amidoamina, como un adyuvante para compuestos activos agroquímicamente tales como pesticidas o fertilizantes. El documento WO 2011/057361 A1 describe formulaciones líquidas de glifosato que incluyen glifosato a un nivel de al menos 500 gramos por litro en base a equivalente ácido (ae, por sus siglas en inglés).

60 Los avances recientes en los catalizadores de metátesis (ver J.C. Mol, Green Chem. 4 (2002) 5) proporcionan una oportunidad para generar materias primas monoinsaturadas de longitud de la cadena reducida, que son valiosas para elaborar detergentes y tensioactivos, a partir de aceites naturales ricos en C<sub>16</sub> a C<sub>22</sub> 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 mediada 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 insaturado internamente y un diéster insaturado. Por ejemplo, el metil oleato (metil *cis*-9-octadecenoato) se convierte parcialmente en 9-octadeceno y dimetil 9-octadeceno-1,18-dioato, y ambos productos consisten predominantemente en el isómero *trans*. La metátesis isomeriza eficazmente el doble enlace *cis* del metil oleato 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*.

La metátesis cruzada de ésteres grasos insaturados con olefinas genera nuevas olefinas y nuevos ésteres insaturados que pueden tener una longitud de la cadena reducida y que pueden ser difíciles de elaborar de cualquier otra manera. Por ejemplo, la metátesis cruzada del metil oleato y el 3-hexeno proporciona 3-dodeceno y metil 9-dodecenoato (ver también Patente de los Estados Unidos Núm. 4,545,941). Las olefinas terminales son objetivos sintéticos particularmente deseables, y Elevance Renewable Sciences, Inc. describió recientemente una forma mejorada de prepararlas mediante una metátesis cruzada de una olefina interna y una  $\alpha$ -olefina en presencia de un catalizador de alquilideno de rutenio (ver Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos Núm. 2010/0145086). Se describe una variedad de reacciones de metátesis cruzadas que involucran una  $\alpha$ -olefina y un éster graso insaturado (como la fuente de olefina interna). Por lo tanto, 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 la cadena reducida y/o una configuración predominantemente *trans* de la insaturación, generalmente no se han elaborado tensioactivos a partir de estas materias primas.

Recientemente describimos nuevas composiciones hechas a partir de materias primas basadas en la autometátesis de aceites naturales o la metátesis cruzada de aceites naturales y olefinas. En particular, identificamos esteraminas y ésterquats, amidas grasas, aminas grasas y amidoaminas, aminas cuaternizadas, betaínas, sulfobetaínas, alcoxilatos, sulfonatos, sulfoestóridos y otras composiciones elaboradas mediante la derivación de las materias primas singulares (ver documentos copendientes WO 2012/061093 A1, WO 2012/061094 A1, WO 2012/061092 A1, WO 2012/061095 A1, WO 2012/061098 A1, y WO 2012/61101 A1, respectivamente), todas presentadas el 25 de octubre de 2011. Las materias primas, las que incluyen ácidos monoinsaturados C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub>, ácido octadeceno-1,18-dioico y sus derivados tipo éster, obtenidos por metátesis, tienen preferentemente al menos 1 % en moles de insaturación *trans*- $\Delta^9$ . Debido a que la capacidad de un tensioactivo particular o una mezcla de tensioactivos para impartir estabilidad a una formulación de glifosato en un intervalo amplio de temperatura no se deduce fácilmente de la estructura del tensioactivo, realizamos investigaciones experimentales extensas para identificar subclases de tensioactivos que tengan estos beneficios.

Las nuevas clases de tensioactivos son siempre de interés para los formuladores de formulaciones de glifosato. Los tensioactivos basados en recursos renovables continuarán en demanda como alternativas a los tensioactivos derivados del petróleo. Las fuentes naturales tradicionales de ácidos grasos y ésteres usados para elaborar tensioactivos generalmente tienen predominantemente (o exclusivamente) isómeros *cis* y carecen de porciones grasas insaturadas de cadena corta relativamente (por ejemplo, C<sub>10</sub> o C<sub>12</sub>). 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 rendimiento mejorado cuando los precursores se convierten en composiciones aguas abajo (por ejemplo, en tensioactivos). Los formuladores se beneficiarán de la identificación de subclases particulares de tensioactivos que se derivan de fuentes renovables y tienen atributos convenientes para las formulaciones de glifosato.

#### Breve descripción de la invención

La invención se refiere a formulaciones acuosas de glifosato. Las formulaciones comprenden una sal de glifosato, agua y un tensioactivo derivado de un ácido monoinsaturado C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub> derivado de metátesis, ácido octadeceno-1,18-dioico o sus derivados tipo éster como se especifica en las reivindicaciones 1 a 10.

Sorprendentemente, encontramos que los tensioactivos anotados anteriormente imparten una estabilidad sustancial a formulaciones de glifosato altamente concentradas a, por encima, y más abajo, de la temperatura ambiente, y funcionan tan bien o mejor que las alternativas comerciales.

#### Descripción detallada de la invención

Las formulaciones acuosas de glifosato de la invención comprenden una sal de glifosato, agua y un tensioactivo derivado de la metátesis del aceite natural y especificado en las reivindicaciones.

Las sales de glifosato se producen normalmente mediante la neutralización del ácido de glifosato suministrado comercialmente en solución acuosa. El ácido de glifosato está disponible comercialmente y puede provenir de cualquier fuente deseada. Un material comercial común se suministra a aproximadamente 90,5 % de ácido de glifosato. Un compuesto básico (por ejemplo, un hidróxido de metal alcalino o una amina) se añade generalmente con un enfriamiento apropiado a la suspensión acuosa de ácido de glifosato con buena mezcla para generar el concentrado de glifosato. Las sales de glifosato adecuadas incluyen sales de metales alcalinos (litio, sodio, potasio), sales de amonio, sales de alquilaminas (metilamina, etilamina, sales de isopropilamina) y sales de alcanolaminas (etanolamina,

dimetiletanolamina). Para ejemplos adicionales, ver Patentes de los Estados Unidos Núms. 7,316,990; 7,049,270; 6,277,788; 4,965,403; 4,405,531; y 4,140,513.

5 Una ventaja de las composiciones de la invención es su estabilidad en un amplio intervalo de temperatura incluso en altas concentraciones. Por lo tanto, las formulaciones de glifosato comprenden preferentemente al menos 30 % en peso de equivalentes de ácido, con mayor preferencia al menos 36 % en peso de equivalentes de ácido, y con la máxima preferencia al menos 39 % en peso de equivalentes de ácido, de la sal de glifosato. Preferentemente, la sal de glifosato comprende un metal alcalino, con mayor preferencia, sodio o potasio, y con la máxima preferencia, potasio. Para el glifosato de potasio, el 39 % en peso de equivalentes de ácido (o el 39 % en peso de "a.e") corresponde a aproximadamente el 48 % en peso de la sal de potasio porque la sal de potasio tiene un peso molecular más alto que el ácido por un factor de aproximadamente 1,23. Por lo tanto, se necesita aproximadamente un 23 % en peso más de la sal de potasio para suministrar la misma cantidad de ácido de glifosato que proporcionaría el ácido puro. La solubilidad del ácido de glifosato en agua es baja, aproximadamente un 2 % en peso como máximo (ver las referencias ya citadas anteriormente). Otras ventajas de usar la sal acuosa de glifosato son la facilidad de transporte, manejo y uso final del producto.

La cantidad de agua usada está típicamente en el intervalo de 5 a 50 % en peso, preferentemente de 15 a 40 % en peso, y con mayor preferencia de 25 a 35 % en peso. Convenientemente, la formulación de glifosato se suministra o vende como un concentrado y contiene la cantidad mínima de agua necesaria para disolver los componentes. El cliente final puede diluir el concentrado con agua para un uso normal.

Se incluye un tensioactivo derivado de la metátesis de un aceite natural. Sin embargo, no todas las composiciones de este tipo son adecuadas para su uso. A través de una extensa experimentación, identificamos tensioactivos particulares que proporcionan formulaciones de glifosato con una mejor estabilidad en un intervalo de temperatura amplio en comparación con las alternativas comerciales.

Por lo tanto, los tensioactivos adecuados se derivan de un ácido monoinsaturado C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub> derivado de la metátesis, ácido octadeceno-1,18-dioico o sus derivados tipo éster y se seleccionan de aquellos especificados en las reivindicaciones 1 a 10.

La cantidad de tensioactivo usado está típicamente dentro del intervalo de 0,1 a 15 % en peso, preferentemente de 1 a 10 % en peso, y con mayor preferencia de 2 a 5 % en peso.

Como lo demuestran los ejemplos más abajo, las formulaciones de glifosato de la invención tienen una buena estabilidad a, por encima, y más abajo, de la temperatura ambiente. Encontramos que solo ciertas subclases de las composiciones probadas se desempeñan tan bien o mejor que el control, mientras que otras composiciones, a menudo similares estructuralmente, se desempeñan pobremente en la prueba (ver Tablas 5A y 5B).

El ácido monoinsaturado C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub>, ácido octadeceno-1,18-dioico, o sus derivados tipo éster usados como reactivos se derivan a partir 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 costo 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 costo razonable. Por lo tanto, los ácidos y ésteres monoinsaturados C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub> se generan convenientemente mediante metátesis cruzadas de aceites naturales con olefinas, preferentemente  $\alpha$ -olefinas, y particularmente etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. La autometátesis del aceite natural o un ácido o precursor de éster C<sub>10</sub> (por ejemplo, metil 9-decenoato) proporciona el diácido o diéster C<sub>18</sub> con un rendimiento óptimo cuando este es el producto deseado.

Al menos una porción del ácido monoinsaturado C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub> tiene una insaturación " $\Delta^9$ ", es decir, el doble enlace carbono-carbono en el ácido C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub> se encuentra en la posición 9 con respecto al carbonilo del ácido. En otras palabras, hay preferentemente siete carbonos entre el grupo carbonilo del ácido y el grupo olefina en C9 y C10. Para los ácidos C<sub>11</sub> a C<sub>17</sub>, una cadena alquilo de 1 a 7 carbonos, respectivamente, se une al C10. Preferentemente, la insaturación es al menos 1 % en moles de *trans*- $\Delta^9$ , con mayor preferencia al menos 25 % en moles de *trans*- $\Delta^9$ , con mayor preferencia al menos 50 % en moles de *trans*- $\Delta^9$ , y aún con mayor preferencia al menos el 80 % de *trans*- $\Delta^9$ . La insaturación puede ser mayor que 90 % en moles, mayor que 95 % en moles, o incluso 100 % *trans*- $\Delta^9$ . En contraste, los ácidos grasos de origen natural que tienen insaturación  $\Delta^9$ , por ejemplo, ácido oleico, tienen generalmente ~100 % de isómeros *cis*.

Aunque una proporción alta de geometría *trans* (particularmente una geometría *trans*- $\Delta^9$ ) puede ser conveniente en las aminas grasas derivadas de la metátesis y los derivados usados en la invención, el experto reconocerá que la configuración y la ubicación exacta del doble enlace carbono-carbono dependerá de las condiciones de reacción, la selección del catalizador y otros factores. Las reacciones de metátesis se acompañan comúnmente de isomerización, lo que puede o no ser conveniente. Ver, por ejemplo, G. Djigoué y M. Meier, Appl. Catal. A: General 346 (2009) 158, especialmente la Fig. 3. Por lo tanto, el experto en la técnica 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 al experto en la técnica inducir la migración del doble enlace para obtener una proporción menor de producto que tenga una geometría *trans*- $\Delta^9$ .

Una proporción elevada de contenido de isómero *trans* (con relación a la configuración habitual *trans* del ácido o éster monoinsaturado natural) imparte propiedades físicas diferentes a las composiciones de tensioactivos elaboradas a partir de ellos, lo que incluye, por ejemplo, la forma física modificada, el intervalo de fusión, compactabilidad, y otras propiedades importantes. Estas diferencias deberían permitir a los formuladores que usan tensioactivos una mayor latitud o una opción expandida, ya que los usan en limpiadores, tratamientos de telas, cuidado personal, limpiadores de superficies duras y otros usos finales, particularmente en usos agrícolas tales como la formulación de formulaciones de glifosato altamente concentradas y estables al almacenamiento. Algunas veces notamos las ventajas de seleccionar ciertas composiciones *trans*-C<sub>18</sub> al 100 %, incluso cuando se comparan con sus análogos muy similares *trans/cis* 80:20 (ver Tabla 5A, C18-26 frente a la Mezcla-26). Sin embargo, otras composiciones *trans/cis* 80:20 se desempeñaron tan bien como sus contrapartes todo *trans* (ver C18-29 frente a la Mezcla-29).

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

Por lo general, la metátesis cruzada o la autometátesis del aceite natural se siguen por la separación de una corriente de olefina a partir de una corriente de aceite modificada, típicamente mediante la destilación de las olefinas más volátiles. La corriente de aceite modificado se hace reaccionar después con un alcohol inferior, típicamente metanol, para dar glicerina y una mezcla de ésteres alquílicos. Esta mezcla incluye normalmente ésteres de alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> saturados, predominantemente ésteres de alquilo C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>, que son esencialmente espectadores en la reacción de metátesis. El resto de la mezcla de productos depende de si se usa metátesis cruzada o autometátesis. Cuando el aceite natural experimenta autometátesis, la mezcla de éster de alquilo incluirá un diéster C<sub>18</sub> insaturado. Cuando el aceite natural experimenta metátesis cruzada con una  $\alpha$ -olefina, la mezcla de ésteres de alquilo incluye un éster de alquilo C<sub>10</sub> insaturado y uno o más coproductos de éster de alquilo C<sub>11</sub> a C<sub>17</sub> insaturados. El producto C<sub>10</sub> insaturado terminalmente se acompaña por diferentes coproductos en dependencia de qué  $\alpha$ -olefina(s) se usa como reactivo de metátesis cruzada. De esta forma, el 1-buteno da un éster de alquilo insaturado C<sub>12</sub>, el 1-hexeno da un éster de alquilo insaturado C<sub>14</sub>, y así sucesivamente. Como se demuestra en los ejemplos más abajo, el éster de alquilo C<sub>10</sub> insaturado se separa fácilmente del éster de alquilo C<sub>11</sub> a C<sub>17</sub> insaturado y cada uno se purifica fácilmente mediante destilación fraccionada. Estos ésteres de alquilo son excelentes materiales de partida para elaborar tensioactivos para las formulaciones de glifosato de la invención.

Los aceites naturales adecuados para su uso como materia prima para generar el ácido monoinsaturado C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub>, ácido octadeceno-1,18-dioico, o sus derivados tipo éster a partir de la autometátesis o la metátesis cruzada con olefinas se conocen bien. Los aceites naturales adecuados incluyen aceites vegetales, aceites de algas, grasas animales, aceites altos, derivados de los aceites y sus combinaciones. De esta forma, los aceites naturales adecuados incluyen, por ejemplo, aceite de soja, aceite de palma, aceite de colza, aceite de coco, aceite de semilla de palma, aceite de girasol, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de maíz, aceite de oliva, aceite de cacahuete, aceite de semilla de algodón, aceite de canola, aceite de ricino, sebo, manteca de cerdo, grasa de ave y aceite de pescado. El aceite de soja, el aceite de palma, el aceite de colza y las mezclas de estos son los aceites naturales preferidos.

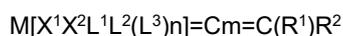
Además, pueden usarse aceites modificados genéticamente, por ejemplo, aceite de soja de alto oleato o aceite de algas modificado genéticamente. Los aceites naturales preferidos tienen una insaturación sustancial, ya que esto proporciona un sitio de reacción para el proceso de metátesis para generar olefinas. Se prefieren particularmente los aceites naturales que tienen un contenido alto de residuos de ácidos grasos insaturados derivados del ácido oleico. Por lo tanto, los aceites naturales preferidos particularmente incluyen aceite de soja, aceite de palma, aceite de algas y aceite de colza.

Puede usarse un aceite natural modificado, tal como un aceite vegetal hidrogenado parcialmente, en lugar o en combinación con el aceite natural. Cuando un aceite natural se hidrogena parcialmente, el sitio de insaturación puede migrar a una variedad de posiciones en la cadena principal de hidrocarburo del resto de éster graso. Debido a esta tendencia, cuando el aceite natural modificado experimenta autometátesis o metátesis cruzada con la olefina, los productos de reacción tendrán una distribución diferente y más amplia generalmente en comparación con la mezcla de productos generada a partir de un aceite natural no modificado. Sin embargo, los productos generados a partir del aceite natural modificado se convierten de manera similar en composiciones de tensioactivo para las formulaciones de glifosato.

Una alternativa al uso de un aceite natural como materia prima para generar el ácido monoinsaturado C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub>, ácido octadeceno-1,18-dioico, o sus derivados tipo éster a partir 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 un ácido de este tipo obtenido por esterificación de un ácido graso o sal de carboxilato, o por transesterificación de un aceite natural con un alcohol. Además, 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 de los grupos 13-15 (por ejemplo, B, Al, Sn, Pb o Sb), o un metal de transición, lantánido o actínido. Las composiciones de partida adecuadas adicionales se describen en las páginas 7-17 de la solicitud PCT núm. WO 2008/048522.

El otro reactivo en la reacción de metátesis cruzada es una olefina. Las olefinas adecuadas son olefinas internas o  $\alpha$  que tienen uno o más dobles enlaces carbono-carbono. Pueden usarse mezclas de olefinas. Preferentemente, la olefina es una  $\alpha$ -olefina  $C_2$ - $C_{10}$  monoinsaturada, con mayor preferencia una  $\alpha$ -olefina  $C_2$ - $C_8$  monoinsaturada. Las olefinas preferidas incluyen además olefinas internas  $C_4$ - $C_9$ . De esta forma, las olefinas adecuadas 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 estos.

La metátesis cruzada se logra al hacer 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 experimenta autometátesis, pero se usan generalmente los mismos tipos de catalizadores. Los catalizadores de metátesis homogéneos adecuados incluyen combinaciones de un haluro de un metal de transición u oxo-haluro (por ejemplo,  $WOCl_4$  o  $WCl_6$ ) con un cocatalizador alquilante (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 adecuados tienen la estructura general:



donde M es un metal de transición del Grupo 8,  $L^1$ ,  $L^2$ , y  $L^3$  son ligandos neutros donadores de electrones, n es 0 (de manera 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 heteroátomo, hidrocarbilo que contiene heteroátomo sustituido y grupos funcionales. Cualesquiera dos o más de  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^3$ ,  $R^1$  y  $R^2$  pueden formar un grupo cíclico y cualquiera de esos grupos puede unirse a un soporte.

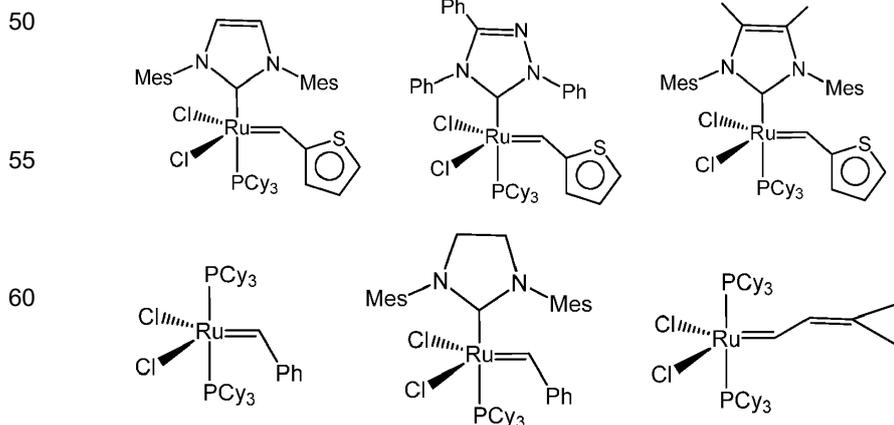
Los catalizadores de Grubbs de primera generación se encuentran en esta categoría donde  $m=n=0$  y se realizan selecciones particulares para n,  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^3$ ,  $R^1$  y  $R^2$  como se describe en la Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos Num. 2010/0145086 ("la publicación '086).

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 se flanquea por átomos de N, O, S o P, preferentemente por dos átomos de N. Usualmente, el ligando de carbeno es parte de un grupo cíclico. Los ejemplos de catalizadores de Grubbs de segunda generación adecuados también aparecen en la publicación '086.

En otra clase de catalizadores de alquilideno adecuados,  $L^1$  es un donante neutral de electrones de coordinación fuerte como en los catalizadores de Grubbs de primera y segunda generación, y  $L^2$  y  $L^3$  son ligandos de donadores neutrales de electrones de coordinación débil en forma de grupos heterocíclicos sustituidos opcionalmente. De esta forma,  $L^2$  y  $L^3$  son piridina, pirimidina, pirrol, quinolina o tiofeno.

Aún en otra clase de catalizadores de alquilideno adecuados, 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 cual  $L^2$  y  $R^2$  se enlazan. Típicamente, un oxígeno o nitrógeno neutro se coordina con el metal a la vez que además se une a un carbono que es  $\alpha$ -,  $\beta$ - o  $\gamma$ - con respecto al carbono carbeno para proporcionar el ligando bidentado. En la publicación '086 aparecen ejemplos de catalizadores de Grubbs-Hoveyda adecuados.

Las estructuras más abajo proporcionan solo algunas ilustraciones de catalizadores adecuados que pueden usarse:



Los catalizadores heterogéneos adecuados para el uso en la reacción de autometátesis o metátesis cruzada incluyen ciertos compuestos de renio y molibdeno como se describe, por ejemplo, por J.C. Mol en Green Chem. 4 (2002) 5 en pp. 11-12. Ejemplos particulares son sistemas catalizadores que incluyen  $\text{Re}_2\text{O}_7$  en alúmina promovida por un cocatalizador alquilante tal como un tetraalquilestaño de plomo, germanio o compuesto de silicio. Otros incluyen  $\text{MoCl}_5$  en sílice activada por tetraalquilestaños.

Para ejemplos adicionales de catalizadores adecuados para la autometátesis o metátesis cruzada, ver Patente de los Estados Unidos Núm. 4,545,941.

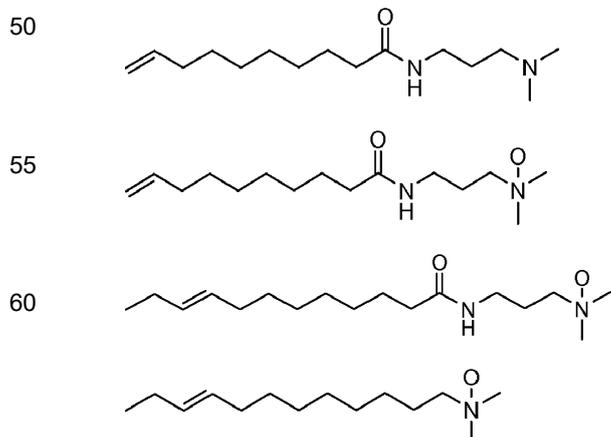
El ácido monoinsaturado  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{17}$ , ácido octadeceno-1,18-dioico, o sus derivados tipo éster usados para elaborar el tensioactivo provienen de la metátesis del aceite natural como se detalla completamente arriba. Las materias primas se convierten en subclases particulares de óxidos de amina, amidoaminas, óxidos de amidoamina, imidazolinias cuaternizadas, amidoaminas cuaternizadas, betaínas y otras composiciones que son útiles como tensioactivos en formulaciones de glifosato. Los procedimientos sintéticos generales para elaborar estas composiciones se proporcionan más abajo (Procedimientos generales B-K) y se resumen para cada composición particular preparada en la Tabla 2. Por ejemplo, el óxido de amina  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{17}$  se elabora convenientemente mediante el uso de los Métodos E, G y D al hacer reaccionar el metil 9-dodecenoato con DMA para obtener la amida, seguido de la reducción de la amida a una amina con hidruro de litio y aluminio, seguido de la oxidación de la amina con peróxido de hidrógeno para dar el óxido de amina.

El tensioactivo se selecciona entre óxido de amina  $\text{C}_{12}$ , amidoamina  $\text{C}_{10}$ , óxido de amidoamina  $\text{C}_{10}$  o  $\text{C}_{12}$ , diamidoamina  $\text{C}_{18}$ , óxido de diamidoamina  $\text{C}_{18}$ , monobetaína de diamidoamina  $\text{C}_{18}$ , betaína de óxido de diamidoamina  $\text{C}_{18}$ , quat de óxido de diamidoamina  $\text{C}_{18}$ , ésterquat de amidoamina  $\text{C}_{18}$ , tensioactivos amidoamina o sus derivados oxidados cuaternizados fabricados a partir de aceite de palma o de soja que experimentan autometátesis, como se define en la reivindicación 1, y tensioactivos de amidoamina y sus derivados oxidados o cuaternizados fabricados a partir de palma o aceite de soja que experimentan metátesis cruzada, como se define en la reivindicación 1. Como se muestra en la Tabla 5A, las composiciones a partir de estas clases de tensioactivos demostraron una capacidad superior para estabilizar formulaciones de glifosato altamente concentradas a temperatura ambiente,  $-10^\circ\text{C}$  y  $54^\circ\text{C}$ .

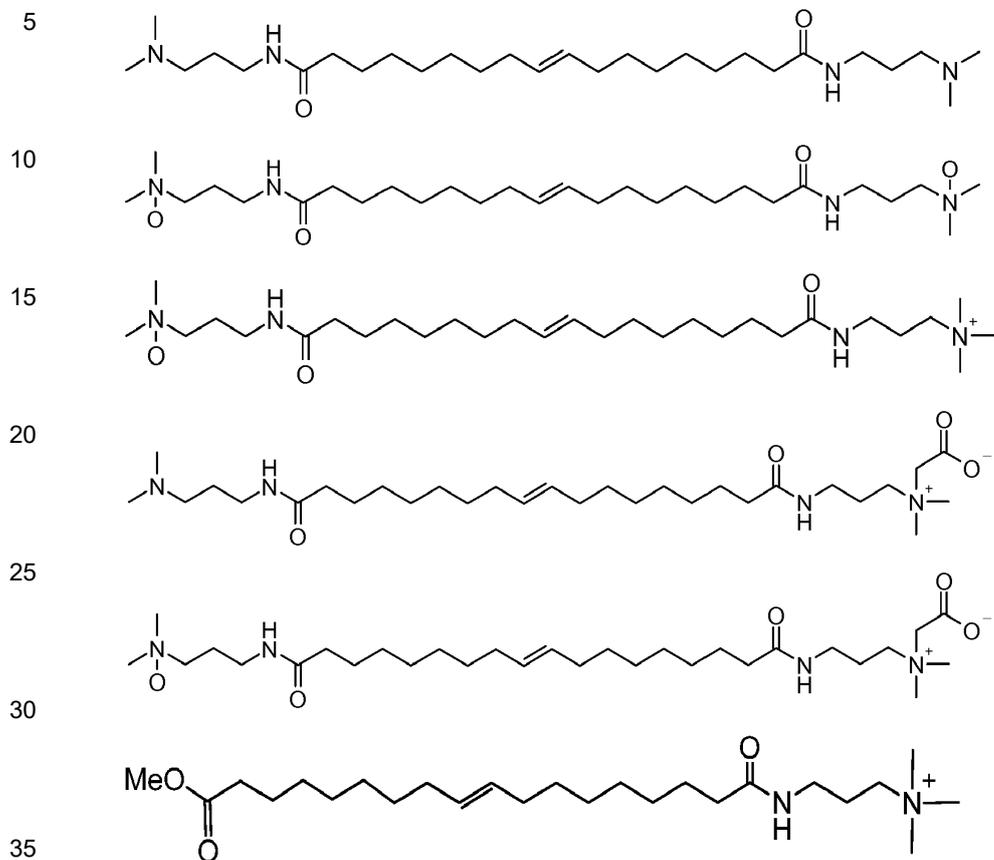
Nota general con respecto a estructuras químicas:

Como reconocerá el experto en la técnica, los productos fabricados de acuerdo con la invención son típicamente mezclas de isómeros *cis* y *trans*. Excepto que se indique de cualquier otra manera, todas las representaciones estructurales proporcionadas en la presente descripción muestran solo un isómero *trans*. El experto en la técnica 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 lo indique de cualquier otra manera. (La serie "C18-" de productos en los ejemplos más abajo, por ejemplo, son nominalmente 100 % isómeros *trans*, mientras que la serie "Mezcla-" son nominalmente mezclas de isómeros *trans-cis* 80:20). Las estructuras que se muestran a menudo se refieren a un producto principal que puede acompañarse de una menor proporción de otros componentes o isómeros posicionales. Por ejemplo, los productos de reacción a partir 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 esta forma, 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, no se incluyen generalmente, pero se entienden por el experto a partir del contexto.

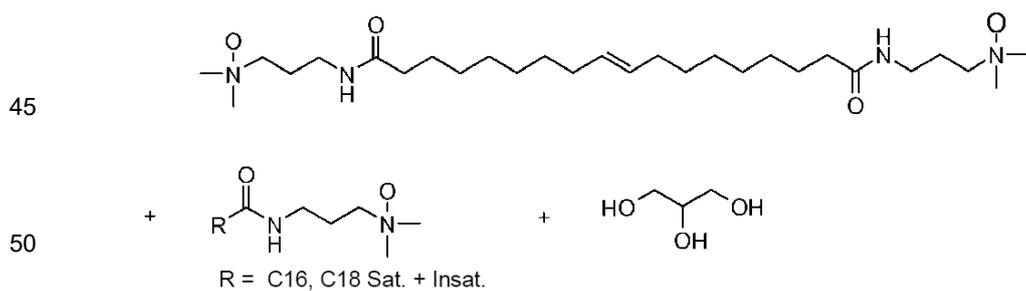
Los tensioactivos preferidos particularmente son los tensioactivos de óxido de amina  $\text{C}_{12}$ , amidoamina  $\text{C}_{10}$  y óxido de amidoamina  $\text{C}_{10}$  o  $\text{C}_{12}$  que tienen la estructura:



Los tensioactivos preferidos particularmente incluyen los tensioactivos diamidoamina C<sub>18</sub>, el óxido de diamidoamina C<sub>18</sub>, la monobetaína de diamidoamina C<sub>18</sub>, la betaína de óxido de diamidoamina C<sub>18</sub>, el quat de óxido de diamidoamina C<sub>18</sub> y el ésterquat de amidoamina C<sub>18</sub> que tienen la estructura:

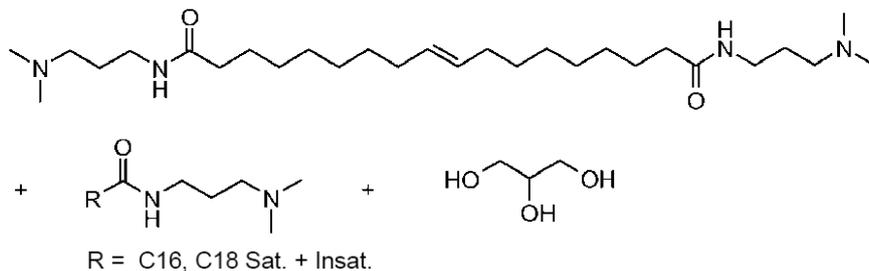


Los tensioactivos preferidos particularmente incluyen además la mezcla compleja "MTG-12", el dióxido de amidoamina producido por reacción de aceite de soja sometido a autometátesis con DMAPA, seguido de oxidación con peróxido de hidrógeno:



Otro ejemplo es "PMTG-5", una amidoamina producida al hacer reaccionar aceite de palma sometido a autometátesis con DMAPA:

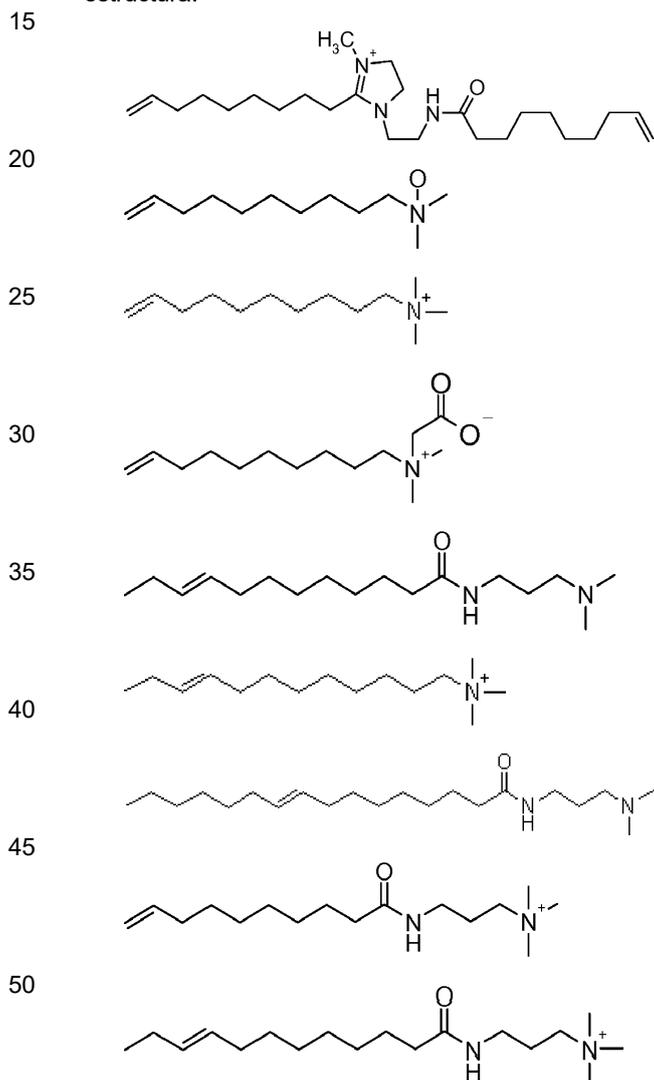
55



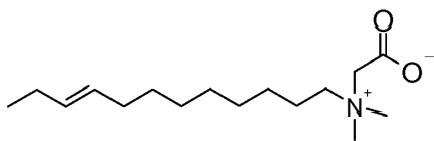
5 En otro aspecto, el tensioactivo se selecciona de óxido de amina C<sub>10</sub>, quat C<sub>10</sub> o C<sub>12</sub>, amidoamina C<sub>12</sub> o C<sub>16</sub>, quat de imidazolina C<sub>10</sub>, quat de amidoamina C<sub>10</sub> o C<sub>12</sub>, betaína C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub>, o C<sub>16</sub>, betaína de amidoamina C<sub>16</sub>, diquat de diamidoamina C<sub>18</sub>, quat de monobetaina de diamidoamina C<sub>18</sub>, tensioactivos de amidoamina y sus derivados oxidados o cuaternizados elaborados a partir de aceite de palma o de soja sometidos a autometátesis, como se define en la reivindicación 1, y tensioactivos de amidoamina y sus derivados oxidados o cuaternizados elaborados a partir de aceite de palma o de soja sometidos a metátesis cruzada, como se define en la reivindicación 1.

10 Como se muestra en la Tabla 5A, las composiciones a partir de estas clases de tensioactivos demuestran una buena capacidad para estabilizar formulaciones de glifosato altamente concentradas a temperatura ambiente, -10 °C y 54 °C.

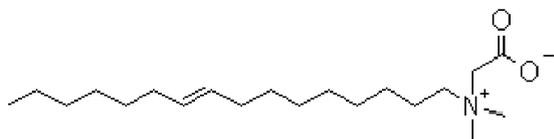
15 Los tensioactivos preferidos incluyen los tensioactivos óxido de amina C<sub>10</sub>, quat C<sub>10</sub> o C<sub>12</sub>, amidoamina C<sub>12</sub> o C<sub>16</sub>, quat de imidazolina C<sub>10</sub>, quat de amidoamina C<sub>10</sub> o C<sub>12</sub>, betaína C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub>, o C<sub>16</sub>, y betaína de amidoamina C<sub>16</sub> que tienen la estructura:



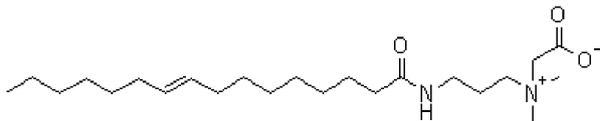
5



10



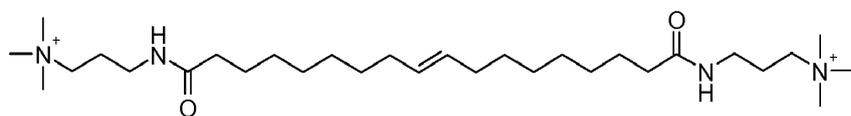
15



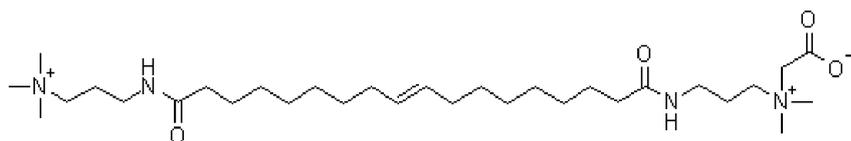
20

Los tensioactivos preferidos incluyen tensioactivos diquat de diamidoamina C<sub>18</sub> y quat de monobetaína de diamidoamina C<sub>18</sub> que tienen la estructura:

25



30



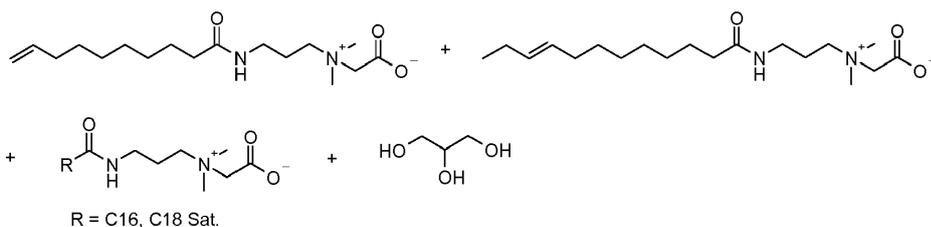
35

Los tensioactivos incluyen además tensioactivos de amidoamina y sus derivados oxidados o cuaternizados elaborados a partir de palma o aceite de soja sometidos a autometátesis, y tensioactivos de amidoamina, como se define en la reivindicación 1, y sus derivados oxidados o cuaternizados elaborados a partir de palma o aceite de soja sometidos a metátesis cruzada, como se define en la reivindicación 1.

40

Un ejemplo de este tipo de mezcla compleja es "UTG-6", la betaína de amidoamina producida al hacer reaccionar aceite de soja sometido a metátesis cruzada (con 1-buteno) con DMAPA, seguido de conversión a la betaína con monocloroacetato de sodio:

45



50

La formulación de glifosato puede incluir componentes convencionales adicionales o adyuvantes que no restan valor a la estabilidad de la formulación ni a la actividad herbicida. Comúnmente, las formulaciones pueden incluir un solvente, uno o más tensioactivos auxiliares, herbicidas, pesticidas u otros activos agrícolas, tampones, agentes de acoplamiento, agentes quelantes, compatibilizantes, inhibidores de la corrosión, tintes, odorantes, agentes de penetración, agentes humectantes, agentes de dispersión, dispersantes, espesantes, agentes antimicrobianos o depresores del punto de congelación.

55

Entre los tensioactivos auxiliares, pueden incluirse tensioactivos aniónicos, catiónicos (por ejemplo, tensioactivos de amonio cuaternario), no iónicos, anfóteros o zwitteriónicos. Preferentemente, el tensioactivo auxiliar es un tensioactivo no iónico o anfótero. Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen, por ejemplo, alcoholes grasos, ésteres grasos de alcohol, etoxilatos de alcoholes grasos, alquilfenoles etoxilados, aceites de ricino etoxilados, ácidos grasos etoxilados, aminas grasas etoxiladas, amidas grasas, amidoaminas, etoxilatos de amina de sebo, alquilpoliglucósidos y ésteres de glicerol. Los tensioactivos anfóteros adecuados incluyen, por ejemplo, óxidos de aminas grasas, betaínas y sulfobetainas. Otros tensioactivos no iónicos y anfóteros adecuados se describen en las Patentes de los Estados Unidos Núms. 7,049,270 y 7,135,437, y Publicación de Solicitud de Patente Núm. 2010/0331182.

65

Los siguientes ejemplos ilustran simplemente la invención.

Síntesis de materia prima:

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



Los procedimientos de la Publicación de Solicitud de Patente Núm. 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. Un reactor Parr de 18,9 litros (5 galones) con camisa de acero inoxidable, limpio y seco, provisto con un tubo de inmersión, agitador elevado, serpentines internos de enfriamiento/calentamiento, sonda de temperatura, válvula de toma de muestras y la válvula de descarga 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 Parr. El reactor se sella y el SBO se purga con argón durante 2 h mientras se enfría a 10 °C. Después de 2 h, el reactor se purga hasta 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 purga nuevamente hasta 69 kPa (10 psig) para eliminar el argón residual. El SBO se agita a 350 rpm y 9-15 °C en 124-193 kPa (18-28 psig) de 1-buteno hasta que se transfieren 3 mol de 1-buteno por enlace olefínico SBO al reactor (~2,2 kg de 1-buteno durante 4-5 h).

Una solución en tolueno de [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden]-diclororutenio(3-metil-2-butenilideno)(triciclohexilfosfina) (C827, Materia) se prepara en un recipiente a presión Fischer-Porter mediante la disolución de 130 mg de catalizador en 30 g de tolueno (10 mol ppm por mol de enlace olefínico de SBO). La mezcla de catalizador se añade al reactor a través del tubo de inmersión del reactor al presurizar 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 h a 60 °C y después se deja enfriar a temperatura ambiente a la vez que se purgan los gases en el espacio de cabeza.

Después de liberar la presión, la mezcla de reacción se transfiere a un matraz de fondo redondo que contiene arcilla de blanqueo (arcilla Pure-Flo® B80 CG, producto de Oil-Dri Corporation of America, 2 % p/p de SBO, 58 g) y una barra de agitación magnética. La mezcla de reacción se agita en atmósfera de argón a 85 °C. Después de 2 h, tiempo durante el cual se permite la purga del 1-buteno restante, la mezcla de reacción se enfría hasta 40 °C y se filtra a través de una frita de vidrio. Una alícuota de la mezcla de producto se transesterifica con NaOMe al 1 % p/p en metanol a 60 °C. Por cromatografía de gases (GC), contiene: metil 9-decenoato (22 % en peso), metil 9-dodecenoato (16 % en peso), dimetil 9-octadecenoato (3 % en peso) y metil 9-octadecenoato (3 % en peso).

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

Ejemplo 1B. El procedimiento del Ejemplo 1A se sigue en términos generales con 1,73 kg de SBO y 3 moles de 1-buteno/doble enlace de SBO. Una alícuota de la mezcla de producto se transesterifica con metóxido de sodio en metanol como se describió anteriormente. Los productos (por GC) son: metil 9-decenoato (24 % en peso), metil 9-dodecenoato (18 % en peso), dimetil 9-octadecenoato (2 % en peso) y metil 9-octadecenoato (2 % en peso).

Ejemplo 1C. El procedimiento del Ejemplo 1A se sigue en términos generales con 1,75 kg de SBO y 3 moles de doble enlace 1-buteno/SBO. Una alícuota de la mezcla de producto se transesterifica con metóxido de sodio en metanol como se describió anteriormente. Los productos (por GC) son: metil 9-decenoato (24 % en peso), metil 9-dodecenoato (17 % en peso), dimetil 9-octadecenoato (3 % en peso) y metil 9-octadecenoato (2 % en peso).

Ejemplo 1D. El procedimiento del Ejemplo 1A generalmente se sigue con 2,2 kg de SBO y 3 moles de doble enlace 1-buteno/SBO. Además, el tolueno usado para transferir el catalizador (60 g) se reemplaza con SBO. Una alícuota de la mezcla de producto se transesterifica con metóxido de sodio en metanol como se describió anteriormente. Los productos (por GC) son: metil 9-decenoato (25 % en peso), metil 9-dodecenoato (18 % en peso), dimetil 9-octadecenoato (3 % en peso) y metil 9-octadecenoato (1 % en peso).

Ejemplo 1E. Separación de olefinas a partir de triglicéridos modificados. Un matraz de fondo redondo de 12 L equipado con una barra de agitación magnética, una manta térmica y un controlador de temperatura se carga con los productos de reacción combinados de los Ejemplos 1A-1D (8,42 kg). Se fija un condensador de enfriamiento con una entrada de vacío al cuello medio del matraz y se conecta al condensador un matraz receptor. Los hidrocarburos volátiles (olefinas) se eliminan del producto de reacción mediante destilación al vacío. Temperatura del recipiente: 22 °C-130 °C; temperatura de la cabeza de destilación: 19 °C-70 °C; presión: 0,27-0,02 Pa (2.000-160  $\mu$ torr). Después de eliminar los

5 hidrocarburos volátiles, quedan 5,34 kg de residuo no volátil. Una alícuota de la mezcla de productos no volátiles se transesterifica con metóxido de sodio en metanol como se describió anteriormente. Los productos (por GC) son: metil 9-decenoato (32 % en peso), metil 9-dodecenoato (23 % en peso), dimetil 9-octadecenoato (4 % en peso) y metil 9-octadecenoato (5 % en peso). Esta mezcla también se denomina "UTG-0". (Un producto análogo preparado a partir de aceite de palma se denomina "PUTG-0").

10 Ejemplo 1F. Metanólisis 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 transparente resultante se agita a 60 °C. Después de 1 h, la mezcla se vuelve homogénea y tiene un color naranja (pH = 11). Después de 2 h de reacción, la mezcla se enfría a temperatura ambiente y se forman dos capas. La fase orgánica se lava con metanol acuoso (50 % v/v, 2 x 3 L), se separa y se neutraliza mediante lavado con ácido acético glacial en metanol (1 mol de HOAc/mol de NaOMe) hasta pH = 6,5. Rendimiento: 5,03 kg.

15 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 rellena 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 sobre una manta térmica. La columna de vidrio mide 5,08 cm x 91,4 cm (2 " x 36 ") y contiene monturas de acero inoxidable Pro-Pak™ de 0,41 cm (0,16 ") (Cannon Instrument Co.). La columna se une a una cabeza de destilación fraccionada en la que se ajusta un matraz de 1 L pesado previamente para colectar las fracciones. La destilación se realiza al vacío (13,3-16,0 mPa (100-120  $\mu$ torr)). Se usa una relación de reflujo de 1:3 para aislar el metil 9-decenoato ("C10-0") y el metil 9-dodecenoato ("C12-0"). Las muestras recogidas durante la destilación, las condiciones de destilación y la composición de las fracciones (por GC) se muestran en la Tabla 1. Una relación de reflujo de 1:3 se refiere a 1 gota recolectada por cada 3 gotas que se devuelven a la columna de destilación. La combinación de fracciones apropiadas produce metil 9-decenoato (1,46 kg, 99,7 % de pureza) y metil 9-dodecenoato (0,55 kg, >98 % de pureza).

30 Tabla 1. Aislamiento de C10-0 y C12-0 mediante destilación

Fracciones de destilación #	de	Temp. cabeza (°C)	Temp. recipiente (°C)	Vacío ( $\mu$ torr)	mPa	Peso (g)	C10-0 (% en peso)	C12-0 (% en peso)
1		40-47	104-106	14,7	(110)	6.8	80	0
2		45-46	106	14,7	(110)	32.4	99	0
3		47-48	105-110	16,0	(120)	223.6	99	0
4		49-50	110-112	16,0	(120)	283	99	0
5		50	106	14,7	(110)	555	99	0
6		50	108	14,7	(110)	264	99	0
7		50	112	14,7	(110)	171	99	0
8		51	114	14,7	(110)	76	97	1
9		65-70	126-128	14,7	(110)	87	47	23
10		74	130-131	14,7	(110)	64	0	75
11		75	133	14,7	(110)	52.3	0	74
12		76	135-136	14,7	(110)	38	0	79
13		76	136-138	13,3	(100)	52.4	0	90
14		76	138-139	13,3	(100)	25.5	0	85
15		76-77	140	14,7	(110)	123	0	98
16		78	140	13,3	(100)	426	0	100

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



65 Los procedimientos del Ejemplo 1A se siguen en términos generales excepto que el 1-octeno experimenta metátesis cruzada con aceite de soja en lugar del 1-buteno. Después, los productos de reacción combinados se extraen como se describió en el Ejemplo 1E para eliminar la fracción de hidrocarburo insaturado más volátil de la fracción de aceite

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

#### 5 Síntesis de esteramina: Procedimiento General B

Una alcanolamina terciaria (por ejemplo, trietanolamina, N-metildietanolamina, N,N-dimetiletanolamina) o un derivado alcoxilado de esta se combina en el mismo recipiente de reacción con un derivado éster del ácido 9-decilénico, ácido 9-dodecilénico o ácido 9-octadeceno-1,18-dioico y carbonato de potasio. Esta mezcla se calienta con agitación a una temperatura dentro del intervalo de 150 °C a 200 °C. Las cantidades relativas de amina y éster (o ácido) se equilibran para proporcionar la estequiometría deseada al tener en cuenta el contenido de éster/ácido determinado por el número de saponificación. La reacción se realiza en una corriente de nitrógeno o al vacío para eliminar el alcohol liberado. Cuando se usan glicerilésteres de ácido decilénico o ácido dodecilénico, la glicerina liberada no se elimina. La reacción se considera completa cuando permanece la cantidad residual deseada de amina de partida.

15

#### Cuaternización: Procedimiento General C

Las aminas terciarias se convierten en metil quats, betaínas o sulfobetainas por reacción con un agente de cuaternización. La cuaternización se realiza a una temperatura dentro del intervalo de 65 °C a 100 °C. El agente de cuaternización usado es dimetil sulfato para metil quats, monocloroacetato de sodio para betaínas o epíclorhidrina para sulfobetainas. La cantidad de agente de cuaternización usada es de 0,8 a 1,0 equivalentes molares en base a la cantidad de amina terciaria. La reacción se considera completa cuando el valor de la amina libre está en el intervalo deseado según lo determinado por la valoración de ácido perclórico.

20

#### 25 Óxidos de aminas a partir de Aminas: Procedimiento General D

Una amina terciaria se diluye con agua para formar una mezcla 10-40 % en peso, la cual se calienta a 50 °C a 75 °C en atmósfera de nitrógeno. Se añade gota a gota una solución de peróxido de hidrógeno (solución al 35 %, 1 a 2,2 molar eq.) a la vez que se mantiene la temperatura más abajo de 75 °C. La mezcla se mantiene a la temperatura de reacción durante 4 a 12 h o hasta que el nivel de peróxido libre es inferior al 0,2 % según lo determinado mediante papel de yoduro de almidón.

30

#### Síntesis de Amida (lo que incluye amidoaminas): Procedimiento General E

El éster metílico insaturado (monoéster C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub>, or C<sub>16</sub> o diéster C<sub>18</sub>) se combina con 1-6 equivalentes molares de una amina primaria o secundaria (por ejemplo, DMA, DEA, MEA, DMAPA). Si se desea, se añade un catalizador básico (por ejemplo, NaOMe u otro alcóxido). La mezcla de reacción se calienta a una temperatura dentro del intervalo de 50 °C a 150 °C hasta que el éster de partida se consume sustancialmente. El producto amida se purifica por destilación, lavado con agua u otros medios normales. Alternativamente, el producto se usa "tal como se presenta" y se convierte a otros derivados.

40

#### Aminas por reducción de amida: Procedimiento general G

El hidruro de litio y aluminio (o un agente reductor similar) se disuelve en un solvente (por ejemplo, éter dietílico, THF, dioxano, diglime) bajo un manto de nitrógeno. Una amida grasa adecuada se disuelve en el mismo solvente y se añade gota a gota, y se mantiene la temperatura de reacción dentro del intervalo de 25 °C a 50 °C. Después de la adición, la mezcla se agita durante toda la noche a temperatura ambiente. Se añade agua cuidadosamente para detener la reacción, y se añade hidróxido de sodio acuoso. Los sólidos se extraen por filtración y el solvente se elimina. El producto amina se purifica mediante destilación.

50

#### Síntesis de imidazolina: Procedimiento General H

Se combinan metil 9-decenoato o metil 9-dodecenoato con dietilentriamina (DETA) o 2-(2-aminoetilamino)etanol (AEEA), con o sin un catalizador, en la relación molar deseada de grupos éster a grupos amino y/o hidroxilo primarios. Usualmente, se usan dos moles de éster por cada mol de DETA o AEEA. La mezcla se calienta con agitación a una temperatura dentro del intervalo de 140 °C y 200 °C en un vacío leve que evita o minimiza la evaporación de DETA o AEEA de la mezcla de reacción. La reacción continúa hasta que el análisis (espectroscopía <sup>1</sup>H RMN o IR) indica una conversión razonablemente completa. Los contenidos se calientan después a una temperatura dentro del intervalo de 175 °C a 300 °C con un vacío más bajo (0,67-13,3 kPa (5-100 mm Hg)) para efectuar el cierre del anillo que dará la imidazolina. El punto final de la reacción se determina por titulación.

60

#### Sulfitación de olefinas: Procedimiento general J

Un agente de sulfitación (sulfito de sodio, bisulfito de sodio o metabisulfito de sodio) se disuelve en agua y se combina con al menos un equivalente molar de una olefina. Opcionalmente, se incluye un catalizador (peróxidos, hierro u otros

65

iniciadores de radicales libres). La mezcla se calienta a 50 °C-100 °C durante 3-15 h hasta que la sulfitación se completa razonablemente.

Preparación de Estóolidos: Procedimiento General K

5

El procedimiento usado para convertir el éster metílico C10-0 en su respectivo ácido graso C10-36 generalmente se sigue como se describe más abajo.

10

La sulfonación se lleva a cabo en un reactor de lotes mantenido a 20 °C en un flujo de nitrógeno (2 L/min). El ácido graso insaturado o una mezcla de ácido graso insaturado y ácido graso saturado se añade al cloruro de metileno. El trióxido de azufre se evapora durante 30 min. mediante un recipiente de ignición a 140 °C y se burbujea a través del reactor mediante el uso de la corriente de nitrógeno en una relación molar de SO<sub>3</sub> con respecto a la funcionalidad de alqueno de aproximadamente 1:1. La tasa de adición de SO<sub>3</sub> se ajusta para mantener la temperatura de reacción a 35 °C o más abajo. Al final de la adición, la mezcla de reacción se mantiene durante 5 min. adicionales, y la mezcla se concentra después al vacío. El producto ácido se digiere durante 1-2 h a 50-85 °C. La neutralización se realiza mediante el uso de una base apropiada y la hidrólisis se produce a 85 °C y el pH se mantiene con base adicional. Se usa <sup>1</sup>H RMN para determinar la hidrólisis completa.

15

La Tabla 2 resume los procedimientos generales usados para preparar las composiciones siguientes:

20

Tabla 2. Métodos generales usados para sintetizar las composiciones

Composición	Métodos	Composición	Métodos	Composición	Métodos	Composición	Métodos
C10-7	B, C	C12-17*	E	Mezcla-27	E, C	Mezcla-38	E, C
C10-13	H, C	C12-18	E, C	C18-29*	E, D	Mezcla-44*	E, C
C10-17*	E	C12-20*	E, D	Mezcla-29*	E, D	Mezcla-48*	E, C
C10-18	E, C	C12-22	E, C	C18-31	E, C	MTG-7	B, C
C10-20*	E, D	C12-28*	E, G, D	Mezcla-31	E, C	MTG-12*	E, D
C10-21	E, D, J	C12-40	E, G, C	C18-32	E, C	MTG-13*	E, C
C10-22	E, C	C12-45	E, G, C	Mezcla-32	E, C	PMTG-5	E
C10-24	E, C	C16-9	E	C18-34	E, C	PMTG-12	E, D
C10-31	E, C	C16-10	E, C	Mezcla-34	E, C	PMTG-13	E, C
C10-32*	K	C16-13	E, C	C18-35*	E, C, D	UTG-6	E, C
C10-39	E, G, D	C16-16	E, G, C	Mezcla-35*	E, C, D	UTG-12	E, D
C10-41	E, G, C	Mezcla-16	B, C	C18-36*	E, C	UTG-13	E, C
C10-42	E, G, C	C18-26*	E	Mezcla-36*	E, C	PUTG-13	E, C
C12-7	B, C	Mezcla-26	E	C18-37*	E, C, D		
C12-16	H, C	C18-27	E, C	Mezcla-37	E, C, D		

30

45

Métodos: B: transesterificación con alcanolamina; C: cuaternización a metilquat, betaína o sulfobetaina; D: oxidación de amina a óxido de amina; E: amida a partir de éster insaturado y amina primaria o secundaria; G: amina a partir de amida por reducción; H: preparación de imidazolina a partir de éster insaturado + DETA o AEEA; J: sulfitación de olefinas; K: preparación de estóolidos

50

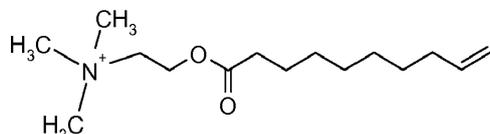
\* A continuación en la presente descripción se incluye un procedimiento detallado para sintetizar esta composición.

55

Cada una de las composiciones siguientes se somete a prueba como un agente tensioactivo en una formulación acuosa de glifosato altamente concentrada. A menos que se indique de otra forma más abajo, las composiciones se preparan mediante el uso de los métodos generales resumidos en la Tabla 2:

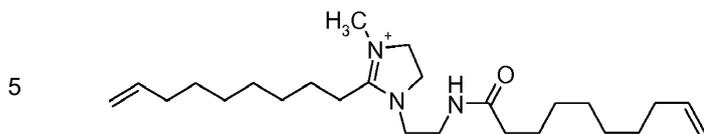
60

C10-7: Ésterquat DMEA C10

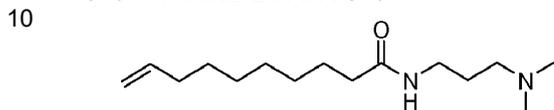


65

C10-13: Quat DETA C10



C10-17: Amida DMAPA C10

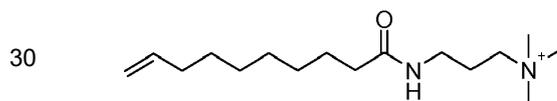


15 Un matraz de fondo redondo equipado con tubo de burbujeo de nitrógeno, agitador mecánico y trampa Dean-Stark se carga con éster metílico C10-0 (500 g, 2,7 mol), 3-(dimetil-amino)propilamina ("DMAPA", 331 g, 3,24 mol) y metóxido de sodio (8,3 g de una solución al 30 % en metanol). La mezcla de reacción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

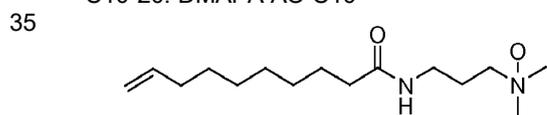
20

25

C10-18: Quat DMAPA C10



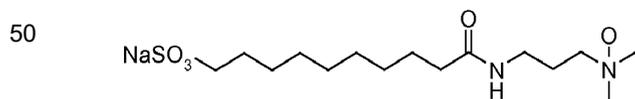
C10-20: DMAPA AO C10



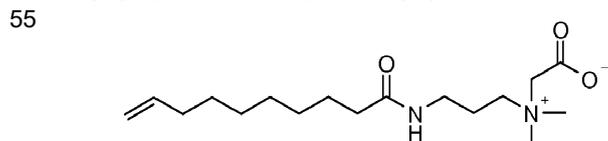
40 Un matraz de fondo redondo se carga con amidoamina C10-17 (162,6 g), agua (267 g) y Hamp-Ex 80 (0,5 g). La mezcla se calienta hasta 50 °C en atmósfera de nitrógeno y se añaden varias piezas pequeñas de hielo seco. Se añade gota a gota peróxido de hidrógeno (solución acuosa al 35 % en peso, 64,5 g) mientras se mantiene la temperatura a menos de 75 °C. Después de completar la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la mezcla se mantiene a 70 °C durante 7 h. La prueba de papel de peróxido indica < 0,5 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual. La mezcla se calienta durante 3 h a 75 °C y después se enfría hasta temperatura ambiente para dar óxido de amina C10-20 en agua. El producto comprende (por titulación): 35,2 % de óxido de amina; amina libre al 0,85 %.

45

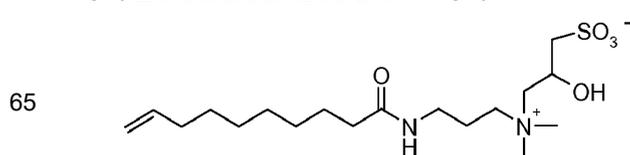
C10-21: Sulfonato de DMAPA AO C10



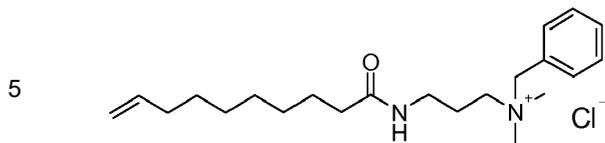
C10-22: Betaína de DMAPA C10



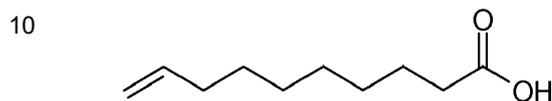
C10-24: Sulfobetaina de DMAPA C10



C10-31: Bencilquat DMAPA C10



C10-36: Ácido graso C10

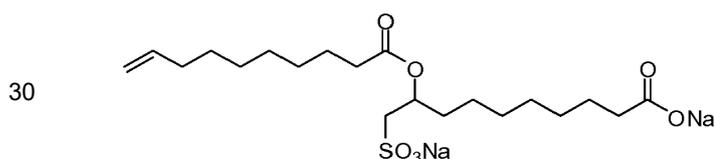


15 El éster metílico C10-0 (390,2 g) se carga en un matraz de fondo redondo equipado con un agitador elevado, y el contenido se calienta a 70 °C. Se añade hidróxido de potasio (solución al 16 % en glicerina, 523 g). La mezcla se calienta a 100 °C y se añaden gránulos de KOH adicionales (35,10 g). Después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

20

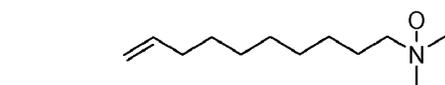
25

C10-32: UFA SLA C10



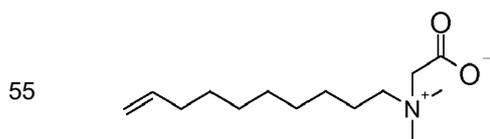
35 En un reactor de sulfonación en lotes mantenido a 20 °C en un flujo de nitrógeno (2 L/min), se añade C10-36 (109,6 g, 0,64 mol) a cloruro de metileno (100 ml). El trióxido de azufre (51,6 g, 0,64 mol) se evapora durante 30 min. mediante un recipiente de ignición a 140 °C y se burbujea a través del reactor mediante el uso de la corriente de nitrógeno. La tasa de adición de SO<sub>3</sub> se ajusta para mantener la temperatura de reacción a 35 °C o más abajo. Al final de la adición, la mezcla de reacción se mantiene durante 5 min. adicionales, y la mezcla se concentra después al vacío. El producto ácido se digiere después durante 1 h a 50 °C. El ácido se neutraliza mediante el uso de agua (151,0 g) seguido de NaOH ac. al 50 % (41,7 g). La hidrólisis se lleva a cabo a 85 °C y el pH se mantiene con adiciones de NaOH ac. al 50 %. El análisis por <sup>1</sup>H RMN respalda la composición propuesta para el sulfoestólido C10-32. Resultados Analíticos: pH: 5,25 (tal como se presenta); humedad: 51,6 % en peso; sulfato de sodio: 0,51 % en peso; materia no sulfonada: 0,79 % en peso

C10-39: Óxido de amina C10

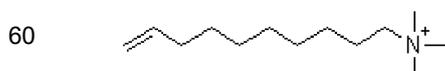


50

C10-41: Betaína C10

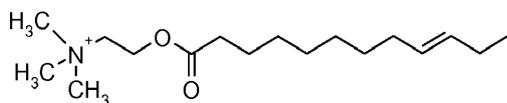


C10-42: Quat DMS Amina C10



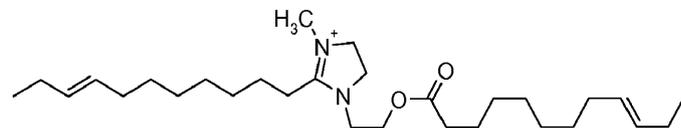
C12-7: Ésterquat DMEA C12

65



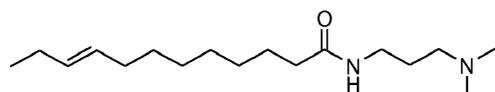
5

C12-16: Quat AEEA C12



10

C12-17: Amida DMAPA C12



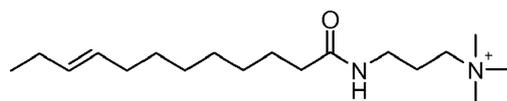
15

El procedimiento usado para elaborar C10-17 se sigue en términos generales con éster metílico C12-0 (670 g), DMAPA (387 g) y metóxido de sodio (11,2 g de una solución al 30 % en peso en metanol). El producto resultante, amidoamina C12-17, tiene un valor de amina de 196,39 (Peso eq.: 281,3). La  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) confirma la formación de la amida, en base a la desaparición del pico de éster metílico a 3,61 ppm y la aparición de las señales DMAPA  $\text{CH}_2$  a 3,30, 2,11 y 1,62 ppm y del  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  a 2,20 ppm.

20

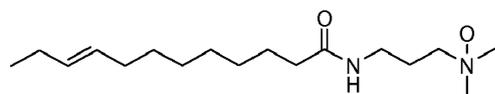
25

C12-18: Quat DMAPA C12



30

C12-20: DMAPA AO C12



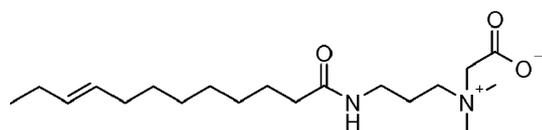
35

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

40

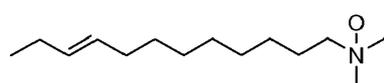
45

C12-22: Betaína DMAPA C12



50

C12-28: Óxido de amina C12



55

Un matraz de fondo redondo se carga con materia prima de éster metílico C12-0 (900,0 g, 4,22 mol) y el material se calienta a 60 °C. El reactor se sella y se aplica vacío durante 0,5 h para secar/desgasificar la materia prima. El reactor se rellena con nitrógeno y después se añade metóxido de sodio (30 g de una solución al 30 % en metanol) mediante una jeringa. Se establece un vacío estático (-102 kPa (-30 " Hg)), y después se añade lentamente dimetilamina (190,3 g, 4,22 mol) a través del tubo de inmersión debajo de la superficie. Cuando la presión se iguala, el reactor se abre al nitrógeno desde arriba y la temperatura se aumenta a 70 °C durante 1,0 h. El reactor se enfría después hasta temperatura ambiente. El calentamiento se reanuda a 80 °C y la DMA se introduce lentamente mediante burbujeo sumergido y se mantiene durante 2,0 h. Después, la temperatura se aumenta a 90 °C y se mantiene durante 1,0 h. La espectroscopía de  $^1\text{H}$  RMN indica > 98 % de conversión. La mezcla se enfría a 75 °C y se aplica vacío total para extraer

60

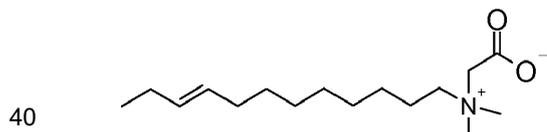
65

5 el exceso de metanol y DMA. El catalizador se extingue mediante la adición de ácido sulfúrico acuoso al 50 % (16,3 g) y la mezcla se agita vigorosamente durante 10 minutos. Se añade agua desionizada (200 ml) y todos los contenidos se transfieren a un recipiente de drenaje inferior. Se extrae la capa acuosa. El lavado se repite con 300 ml y después con 150 ml de agua desionizada. Se añaden aproximadamente 50 ml de solución de NaCl al 20 % y la mezcla se decanta durante toda la noche. La capa inferior se extrae y el producto se transfiere de nuevo al reactor. El producto se calienta a 75 °C y se aplica vacío para eliminar el agua residual. La amida, C12-25, se recupera mediante destilación a 120 °C. La fracción amida se coloca a vacío total a 135 °C hasta que el contenido de éster se encuentra más abajo del 1 %. Contenido final de éster: 0,7 %. Rendimiento: 875 g (91,9 %).

10 Un matraz de fondo redondo de 5 L cubierto con nitrógeno se carga con tetrahidrofurano ("THF", 1,5 L) y gránulos de hidruro de litio y aluminio ("LAH", 67,8 g, 1,79 mol) y después se enfría en un baño de hielo. La amida C12-25 (620 g, 2,75 mol) se disuelve en THF (250 ml) y se carga a un embudo de adición. La solución de amida se añade gota a gota durante 3 h a la mezcla LAH, y se mantiene la temperatura de reacción más abajo de 15 °C. La mezcla se calienta a temperatura ambiente y se agita durante 16 h. La mezcla se enfría con un baño de hielo y se añade agua desionizada (68 g) gota a gota para apagar el LAH residual. Se añaden hidróxido de sodio (15 %, 68 g) y agua desionizada (204 g), la mezcla de reacción se calienta a temperatura ambiente. La mezcla se filtra y el solvente se extrae del filtrado resultante. Se añade anhídrido ftálico (50 g) para convertir un subproducto de impureza de alcohol graso en su correspondiente éster de ftalato no volátil. La amina deseada se aísla a partir de la mezcla cruda mediante destilación al vacío, y se colecta el líquido suspendido a una temperatura del recipiente de 115-120 °C. Rendimiento de C12-26: 430,7 g (74 %). La <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>) confirma el producto como una amina pura, basado en la integración del pico N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a 2,18 ppm, las señales de protones olefínicos a 5,2-5,5 ppm y el grupo metilo terminal a 0,93 ppm.

25 Un matraz de fondo redondo equipado con un agitador mecánico elevado y un embudo de adición se carga con agua desionizada (93,5 g) y Hamp-Ex 80 (0,3 g). La mezcla se calienta a 50 °C mientras se añaden amina C12-26 (137 g, 0,65 mol) y hielo seco (~5 g). Se añade gota a gota peróxido de hidrógeno (solución al 35 %, 64,3 g, 0,66 mol) a la mezcla de reacción, lo que permite que la mezcla se caliente por exotermia a 80 °C y después se controla la reacción a esta temperatura mediante el uso de un baño de agua para enfriar. La mezcla se espesa después de añadir dos tercios de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, y se añade más agua desionizada (73,7 g). Después de completar la adición de peróxido, la mezcla se agita a 80 °C durante 24 h hasta que una tira de papel indicador de peróxido indica un peróxido residual bajo. La mezcla de reacción de sólidos al 40 % se diluye con agua a ~37,5 % de sólidos para obtener una solución homogénea. La titulación muestra un 37,2 % de óxido de amina C12 y un 0,009 % de amina libre. El análisis por <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>) confirma la formación del óxido de amina, en base al desplazamiento del pico del N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 2,18 ppm (para la amina) a 3,12 ppm.

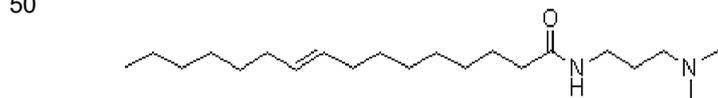
35 C12-40: Betaína C12



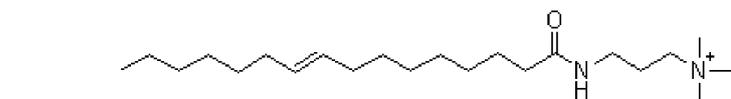
45 C12-45: Quat DMS Amina C12



50 C16-9: Amida DMAPA C16

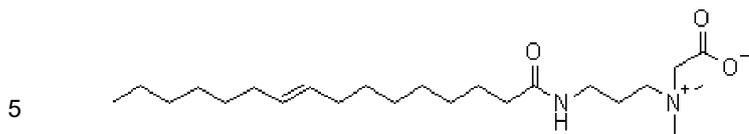


55 C16-10: Quat DMAPA C16

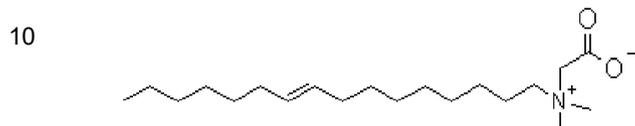


60 C16-13: Betaína DMAPA C16

65

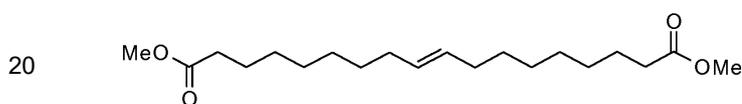


C16-16: Betaina C16



15 Síntesis de la materia prima:

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



25 Ocho muestras de metil 9-dodecenoato (10,6 g cada una, ver Tabla 3) se calientan a 50 °C y se desgasifican con argón durante 30 min. Un catalizador de metátesis ([1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno]diclororutenio(3-metil-2-butenilideno)-(triciclohexilfosfina), producto de Materia) se añade al metil 9-dodecenoato (cantidad indicada en la Tabla 3) y se aplica vacío para proporcionar una presión de < 0,13 kPa (1 mm Hg). Se deja que la mezcla de reacción experimente autometátesis durante el tiempo informado. El análisis mediante cromatografía de gases indica que el dimetil 9-octadeceno-1,18-dioato se produce en los rendimientos informados en la Tabla 3. La "Mezcla-0" es una mezcla de isómeros *trans-cis* 80:20 obtenida a partir de la mezcla de reacción. La cristalización proporciona la alimentación del isómero todo *trans*, "C18-0".

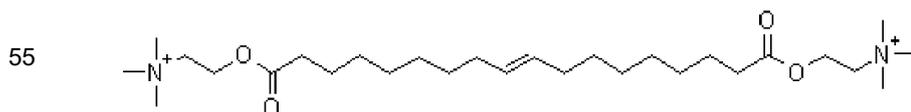
30

Tabla 3. Autometátesis de metil 9-dodecanoato			
Muestra	Carga del catalizador (ppm mol/mol)*	Tiempo de Reacción (h)	C18-0 (% de Área por GC)
A	100	3	83.5
B	50	3	82.5
C	25	3	83.0
D	10	3	66.2
E	15	4	90.0
F	13	4	89.9
G	10	4	81.1
H	5	4	50.9

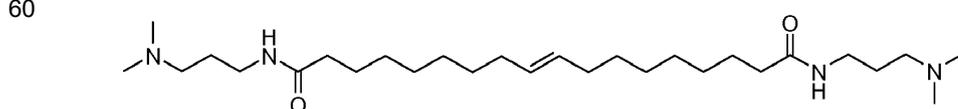
\* ppm mol de catalizador/mol metil 9-dodecanoato

50 Los compuestos probados basados en materia prima C<sub>18</sub> tienen las estructuras siguientes:

Mezcla-16: Diquat DiDMEA C18 (*trans/cis* 80:20)



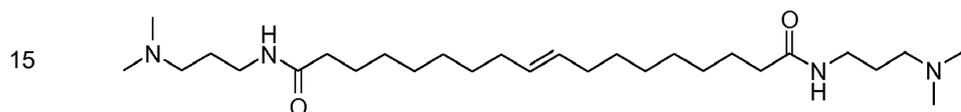
C18-26: Amida DiDMAPA C18 (100 % *trans*)



65 Un matraz de fondo redondo equipado con un agitador mecánico se carga con el diéster C18-0 (545,6 g) y DMAPA (343,3 g). Se fija una trampa Dean-Stark y se añade metóxido de sodio (20 g de una solución al 30 % en peso en

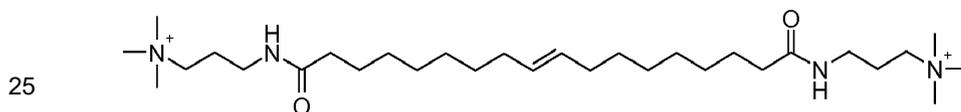
MeOH). La temperatura se eleva a 110 °C durante 1,5 h, y se colecta el metanol. La temperatura se eleva a 150 °C en incrementos a medida que la destilación se ralentiza. La temperatura se mantiene a 150 °C durante 6,5 horas y después se enfría hasta temperatura ambiente. El análisis por <sup>1</sup>H RMN indica una cantidad menor de éster metílico sin reaccionar. La mezcla se calienta a 180 °C durante varias horas y se añaden DMAPA y metóxido de sodio adicionales. La mezcla se enfría y se neutraliza con ácido clorhídrico concentrado. Cuando la mezcla se enfría a 90 °C, se añade agua desionizada lentamente con agitación vigorosa, lo que da como resultado la precipitación de la amida para proporcionar una suspensión. Los sólidos se aíslan mediante filtración al vacío y se lavan con agua. El producto sólido, amida todo *trans* C18-26, se seca al vacío. Rendimiento: 92,2 %. La <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>) confirma la formación de la amida, en base a la desaparición del pico de éster metílico a 3,65 ppm y la aparición de las señales DMAPA CH<sub>2</sub> a 3,31, 2,12 y 1,62 ppm y del N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a 2,20 ppm.

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

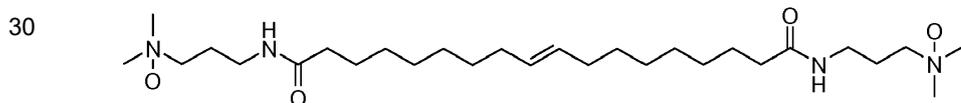


C18-27: Diquat DiDMAPA C18 (100 % *trans*)

Mezcla-27: Diquat DiDMAPA C18 (*trans/cis* 80:20)



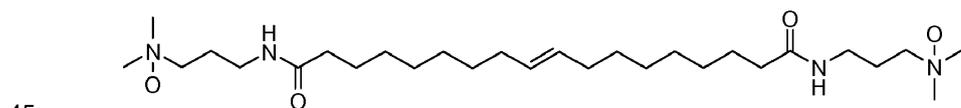
C18-29: DiDMAPA DiAO C18 (100 % *trans*)



35

Un matraz de fondo redondo se carga con amina C18-26 (141,0 g), agua (231,2 g) y Hamp-Ex 80 (0,4 g). La mezcla se calienta a 50 °C y se añade hielo seco a pH 8,8. Cuando el pH se estabiliza, se añade gota a gota H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> acuoso (35 %, 57,8 g) sin calentamiento, y se mantiene la temperatura por debajo de 75 °C. Una vez completada la adición de peróxido, la mezcla se calienta a 85 °C durante 18 h. La mezcla se enfría hasta temperatura ambiente. Las titulaciones revelan: óxido de amina: 1,32 meq/g; amina libre: 0,027 meq/g; peróxido libre: 0,0019 %; agua: 66,4 %.

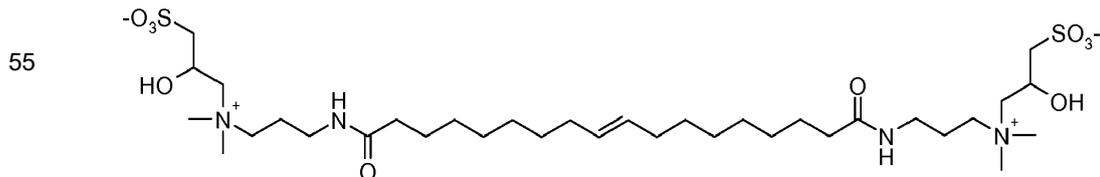
40 Mezcla-29: DiDMAPA DiAO C18 (*trans/cis* 80:20)



El procedimiento usado para elaborar C18-29 se sigue en términos generales con la Mezcla-26 de amina (140,0 g), agua (230 g), Hamp-Ex 80 (0,4 g) y peróxido de hidrógeno al 35 % (57,2 g). Después, las titulaciones indican: óxido de amina: 1,33 meq/g; amina libre: 0,046 meq/g; peróxido libre: 0,10 %; y agua: 64,24 %.

50 C18-31: Disulfobetaina C18 (100 % *trans*)

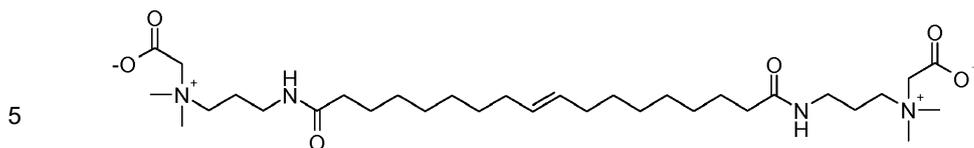
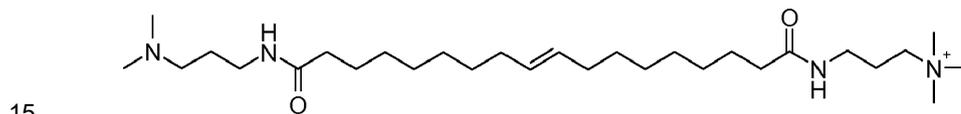
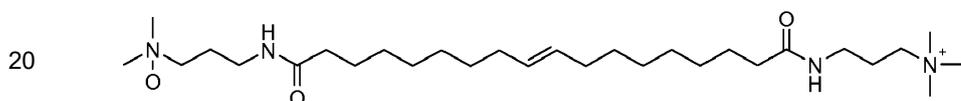
Mezcla-31: Disulfobetaina C18 (*trans/cis* 80:20)



60 C18-32: Dibetaina C18 (100 % *trans*)

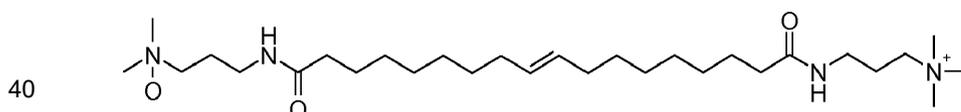
Mezcla-32: Dibetaina C18 (*trans/cis* 80:20)

65

C18-34: Monoquat DiDMAPA C18 (100 % *trans*)10 Mezcla-34: Monoquat DiDMAPA C18 (*trans/cis* 80:20)C18-35: Quat DiDMAPA AO C18 (100 % *trans*)

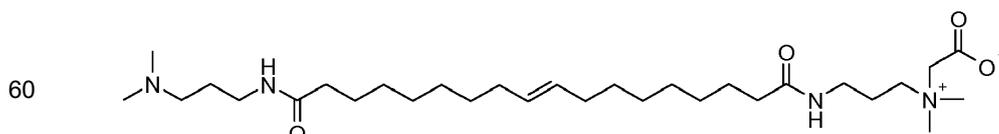
25 Un matraz de fondo redondo se carga con diamina C18-26 (225,8 g), la cual se purga con nitrógeno y se calienta a 70 °C. Se añade alcohol isopropílico (105,26 g). Después se añade dimetil sulfato (DMS) (58,8 g) lentamente a través de un embudo de adición para que la temperatura se mantenga alrededor de 70 °C. Después que se completa la adición de DMS, la mezcla se mantiene a 70 °C durante 3 h y después a 85 °C durante 1 h para dar monoquat de amina C18-34.

30 Se cargan monoquat de amina C18-34 (75 % de sólidos, 192,3 g), agua desionizada (205,0 g) y Hamp-Ex 80 (0,5 g) en un matraz de fondo redondo. La mezcla se calienta a 70 °C, y se ajusta el pH a >8 con ácido cítrico. Se añade gota a gota H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> acuoso (35 %, 22,86 g), y se mantiene la temperatura más abajo de 70 °C. Una vez que se completa la adición de peróxido, la mezcla se mantiene a 70 °C durante 20 h. La <sup>1</sup>H RMN indica la conversión completa de amina terciaria a óxido de amina. La titulación muestra: óxido de amina: 0,50 meq/g; amina libre: 0,042 meq/g; activos catiónicos: 0,62 meq/g; peróxido libre: 0,08 %; y agua: 55,8 %.

35 Mezcla-35: Quat DiDMAPA AO C18 (*trans/cis* 80:20)

45 El procedimiento usado para elaborar C18-34 se sigue en términos generales con diamina Mezcla-26 (241,6 g), alcohol isopropílico (98,4 g) y sulfato de dimetilo (60 g). Una vez completada la adición de DMS, la reacción se mantuvo a 70 °C durante 3 h y después a 85 °C durante 3 h. La titulación de ácido perclórico muestra 1,317 meq/g de amina libre. El análisis por <sup>1</sup>H RMN (CD<sub>3</sub>OD) muestra un 49 % de amina libre y un 51 % de amina cuaternizada, en base a la integración de las señales del grupo metilo a 2,25 y 3,11 ppm, respectivamente. El producto es Mezcla-34.

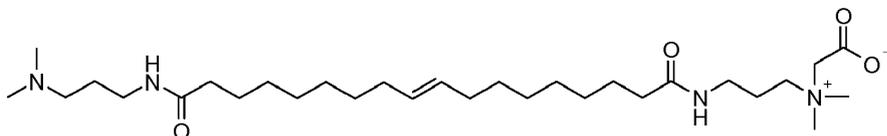
50 La Mezcla-34 (186,9 g) se disuelve en agua desionizada (200 g) y se le extrae el alcohol isopropílico a 75 °C. El concentrado (321,6 g) se transfiere a un matraz de fondo redondo y se añade Hamp-Ex 80 (0,53 g). La mezcla se calienta a 50 °C y se añaden algunas piezas de hielo seco hasta que el pH de la mezcla es 8-9. Después se añade gota a gota H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> acuoso (35 %, 18,23 g), y se mantiene la temperatura más abajo de 70 °C. Una vez que se completa la adición de peróxido, la mezcla se mantiene a 85 °C durante 16 h. Se añade agua desionizada (75 g). La mezcla se enfría hasta temperatura ambiente. El análisis por <sup>1</sup>H RMN es consistente con la estructura propuesta y no muestra amina libre detectable. Otros análisis muestran: peróxido libre: 0,002 %; agua: 59,2 %.

55 C18-36: Monobetaína DiDMAPA C18 (100 % *trans*)

65 La amidoamina C18-26 (348 g) y el agua desionizada (500 g) se cargan en un matraz de fondo redondo. La mezcla se calienta a 80 °C y se añade ácido cítrico (2,5 g). Se añade gota a gota una solución hecha de monocloroacetato de sodio (SMCA, 88,5 g) y agua desionizada (300 g) a la solución de amidoamina durante 1 h. Una vez que se completa la adición, la mezcla se calienta a 85 °C durante 3 h y después a 95 °C durante 0,5 h. La mezcla se enfría después hasta

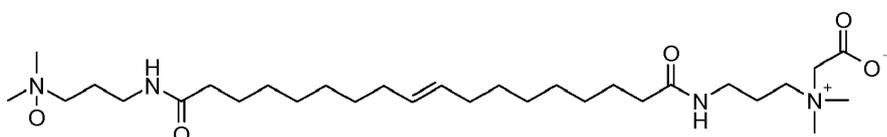
temperatura ambiente. El análisis por titulación de nitrato de plata indica NaCl al 3,49 %. Se añade SMCA adicional (1,5 g) y la mezcla se recalienta a 95 °C durante 6 h. Después de 6 h, el contenido de NaCl es del 3,53 %. El análisis por <sup>1</sup>H RMN de una alícuota seca del producto muestra un 45,7 % de amina libre y un 54,3 % de amina cuaternizada, en base a la integración de las señales del grupo metilo a 2,28 y 3,22 ppm, respectivamente.

Mezcla-36: Monobetaina DiDMAPA C18 (*trans/cis* 80:20)



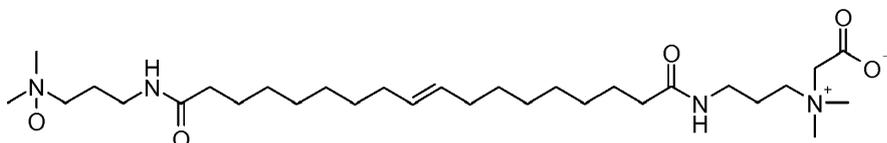
El procedimiento usado para elaborar C18-36 se sigue en términos generales con amidoamina Mezcla-26 (224,5 g), agua desionizada (322 g), ácido cítrico (1,5 g) y monocloroacetato de sodio acuoso (57 g de SMCA en 200 g de agua desionizada). Una vez que se completa la adición de SMCA, la mezcla se calienta a 90 °C durante 2 h. Se añade SMCA adicional (3,5 g) y la mezcla se mantiene a 90 °C durante 2 h. Contenido de NaCl: 3,82 %. El análisis por <sup>1</sup>H RMN de una alícuota seca muestra un 44 % de amina libre y un 56 % de amina cuaternizada.

C18-37: Betaína DiDMAPA AO C18 (100 % *trans*)

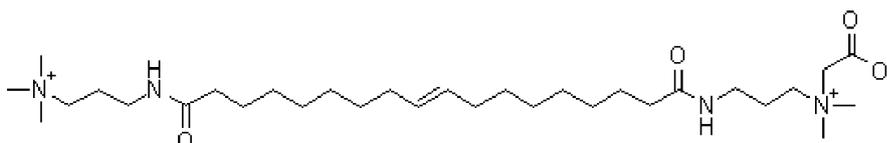


Se carga monobetaina fundida C18-36 (35 % de sólidos, 415,2 g) en un matraz y se calienta a 70 °C. Se añade H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> acuoso (35 %, 23,6 g) gota a gota durante 0,5 h, y se mantiene la temperatura de la reacción más abajo de 78 °C. Una vez completada la adición de peróxido, la mezcla se agita a 70 °C durante 9 h. El análisis por <sup>1</sup>H RMN (CD<sub>3</sub>OD) de una alícuota seca indica la conversión completa de la monobetaina en el óxido de amina esperado. La evidencia es la desaparición del pico del N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a 2,28 ppm para la amina y la aparición de un pico a 3,15 ppm para el óxido de amina N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

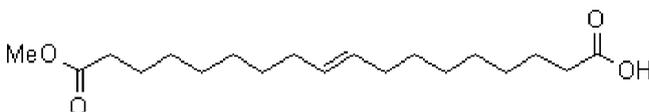
Mezcla-37: Betaína DiDMAPA AO C18 (*trans/cis* 80:20)



Mezcla-38: Betaína Quat DiDMAPA C18 (*trans/cis* 80:20)



Mezcla-69: Éster/Ácido C18 (*trans/cis* 80:20)



El semi ácido/éster Mezcla-69 se prepara a partir del éster dibásico Mezcla-0 (usado como se recibió) como se describió en Organic Syntheses: Col. Vol. IV (1963) 635. De esta forma, se añade Mezcla-0 (1 kg) a metanol (~9 L) y la mezcla se agita mecánicamente. En un recipiente separado, se disuelve Ba(OH)<sub>2</sub> (274,4 g) en metanol (~4 L), y la solución se añade en porciones durante 2 h a la solución de diéster agitada, lo que da como resultado la formación de un precipitado blanco. El sólido se aísla por filtración, se lava varias veces con metanol y se seca al aire. El sólido se transfiere después a un recipiente de reacción de 12 L y se suspende en acetato de etilo (~3,5 L). Se añade HCl acuoso (32 %, Aldrich, 1.248,6 g) en porciones a la suspensión agitada, lo que da como resultado la disolución del sólido y la formación de una solución transparente. La solución se lava tres veces con agua y las capas acuosas se extraen y se colectan en un recipiente separado. Las capas acuosas combinadas se extraen una vez con acetato de etilo y la fase orgánica se combina con la solución del producto lavado. La mezcla se seca (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), se filtra y se concentra mediante un evaporador rotatorio. Un secado completo a alto vacío proporciona un sólido ceroso y cristalino al enfriarse (655 g, ~

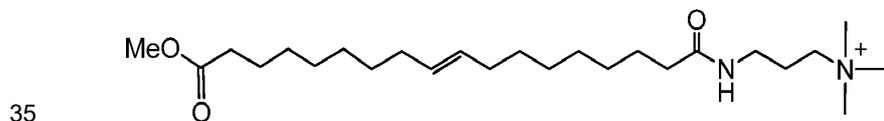
70 % de rendimiento). El análisis del producto (después de la derivación) mediante cromatografía de gases muestra que contiene 94 % de ácido/éster y 6 % de diácido. El análisis por  $^{13}\text{C}$  RMN cuantitativo muestra una relación de isómeros *trans:cis* 86:14.

5 Mezcla-43: Amida Éster/DMAPA C18 (*trans/cis* 80:20)

La mezcla ácido/éster Mezcla-69 se convierte en cloruro de ácido/éster por reacción con un ligero exceso de cloruro de tionilo ( $\text{SOCl}_2$ ) en solución de cloruro de metileno y el producto se aísla mediante la eliminación del solvente y el exceso de  $\text{SOCl}_2$  a presión reducida. El análisis por  $^1\text{H}$  RMN del producto aislado muestra una conversión esencialmente cuantitativa al cloruro de ácido/éster, y el material se usa sin purificación adicional.

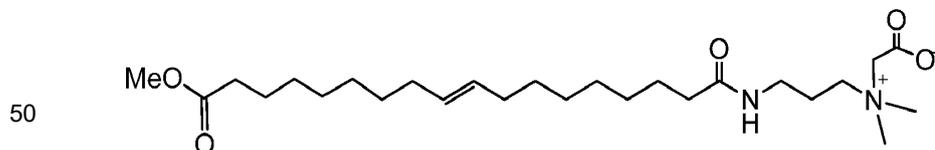
Un recipiente de reacción de 3 L equipado con agitador mecánico, entrada de nitrógeno y termopar se carga con cloruro de metileno (200 ml), DMAPA (172,1 g) y piridina (133,3 g). El cloruro de ácido/éster preparado previamente se añade gota a gota a la solución de DMAPA-piridina agitada. Durante la adición,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

30 Mezcla-44: Ésterquat DMAPA C18 (*trans/cis* 80:20)



La éster-amidoamina Mezcla-43 (162,7 g) se carga en un matraz equipado con agitación mecánica, termopar y entrada de nitrógeno. Se añade isopropanol (IPA; 47,8 g) y la mezcla se calienta a 70 °C. La titulación de ácido perclórico del material de partida éster/amida se usa para calcular la cantidad requerida de sulfato de dimetilo (DMS). El DMS (28,6 g) se añade gota a gota mientras se mantiene la temperatura de la reacción a 70 °C con enfriamiento externo. Una vez que se completa la adición de DMS, la mezcla se agita a 70 °C durante 3 h, después durante 1 h a 85 °C. La titulación de ácido perclórico muestra un consumo casi completo de la amina terciaria. El producto quat, Mezcla-44, se enfría para dar un sólido ceroso. El análisis del DMS residual mediante el aparato Drager es negativo.

45 Mezcla-48: Betaína Éster DMAPA C18 (*trans/cis* 80:20)

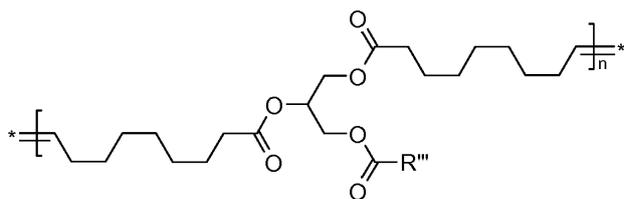


Un matraz de fondo redondo equipado con un termopar, entrada de nitrógeno y agitación mecánica se carga con éster-amidoamina Mezcla-43 (134,2 g, 0,327 mol). Se añaden agua (250 ml) y monocloroacetato de sodio (38,9 g, 0,334 mol). La mezcla se calienta a 70 °C y después de aproximadamente 1 h, se vuelve transparente. Durante la reacción, el pH de la mezcla se mantiene en ~8 con NaOH ac. al 50 %. El calentamiento continúa durante 5 h a 70 °C. El espectro  $^1\text{H}$  RMN es consistente con la estructura propuesta y no muestra amina terciaria residual. El producto, éster-betaína Mezcla-48, se enfría y analiza: agua: 59,9 %; NaCl: 4,29 %.

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

65

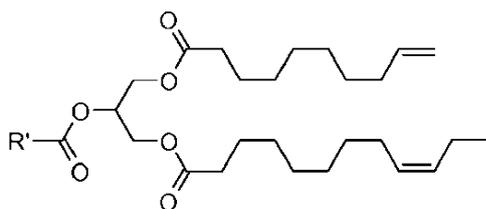
5



10 Los procedimientos de los Ejemplos 1A y 1E se siguen en términos generales, excepto que se omite el 1-buteno.

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

15



20

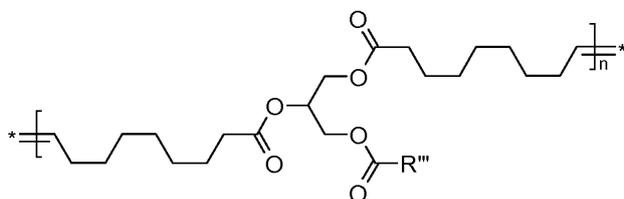
Triglicéridos insaturados  
(C10 y C12 enriquecidos, también contienen  
C16 y C18 saturados)

25

Los procedimientos de los Ejemplos 1A y 1E se siguen en términos generales para producir UTG-0 a partir de aceite de soja y 1-buteno.

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

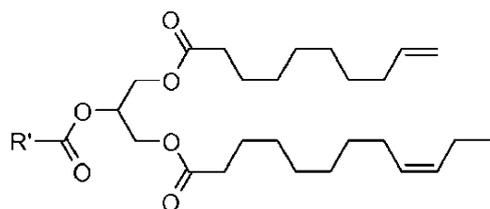
35



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

Triglicéridos modificados a partir de metátesis cruzada de aceite de palma y 1-buteno ("PUTG-0")

45



50

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

55

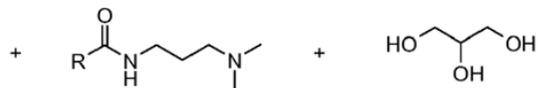
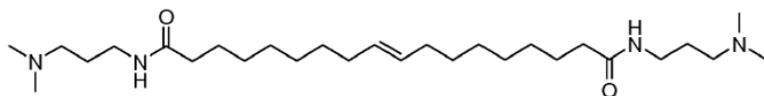
Se sigue el procedimiento usado para elaborar UTG-0, excepto que se usa aceite de palma en lugar de aceite de soja.

Derivados de la materia prima MTG-0

60

MTG-5: Mezcla Amida MTG DMAPA

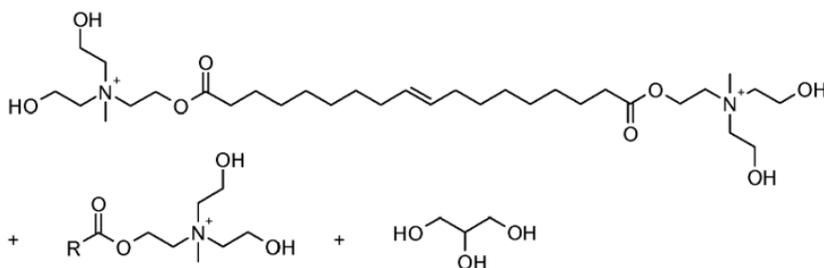
65



R = C16, C18 Sat. + Insat.

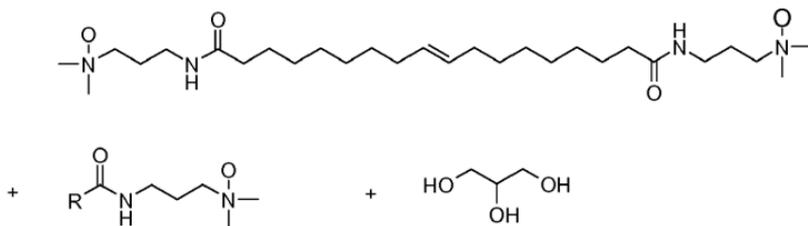
Un matraz de fondo redondo se carga con MTG-0 (180 g, valor de saponificación = 226,5 mg KOH/g, 0,73 mol), y los contenidos se calientan a 50 °C. La mezcla se purga con nitrógeno durante 1 h y se añaden dimetilaminopropilamina (DMAPA, 78 g, 0,76 mol) y NaBH<sub>4</sub> (0,1 g). La mezcla se calienta a 160 °C durante 18 h. El exceso de amina se extrae mediante destilación de paso corto (135 °C, 4,0 kPa (30 mm Hg)), y el producto se enfría a temperatura ambiente para obtener la mezcla de amidoamina MTG-5. Valor de amina: 172,9 mg KOH/g (peso eq.: 324,45 g/mol). DMAPA libre: 1,80 %; valor de yoduro: 71,9 g de I<sub>2</sub>/100 g muestra.

MTG-7: Éster TEA MTG (1:1) quat



R = C16, C18 Sat. + Insat.

MTG-12: MTG DMAPA AO

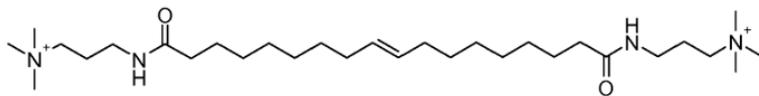


R = C16, C18 Sat. + Insat.

Se cargan MTG-5 fundido (145,5 g, 0,42 mol) y agua desionizada (303,7 g) en un matraz de reacción equipado con condensador de reflujo, embudo de adición, termopar, agitador mecánico y entrada de nitrógeno. Los contenidos del reactor se calientan a 40 °C con agitación. El hielo seco se añade en piezas pequeñas lo que da como resultado una solución homogénea. Después, se añade H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 35 % (43,4 g, 0,47 mol) durante 15 minutos, y la temperatura de reacción aumenta a 69 °C. La solución viscosa inicialmente se vuelve cada vez más fluida a medida que se añade más peróxido. Cuando se completa la adición de peróxido, la mezcla se enfría a 65 °C y se deja agitar durante 4 h. Peróxido libre: <2 mg/L. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y permanece durante toda la noche en una purga de nitrógeno. La mezcla del producto no muestra peróxido medible. Se añade una solución adicional de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 35 % (2,15 g) y la mezcla se calienta a 65 °C durante 4 h. Al enfriarse, el análisis del producto MTG-12 muestra: pH (10 % acuoso): 7,44; agua: 69,5 %; amina libre: 1,52 %; activos de óxido de amina: 29,1 %; peróxido de hidrógeno: 0,01 %.

MTG-13: Quat MTG DMAPA DMS

5



10



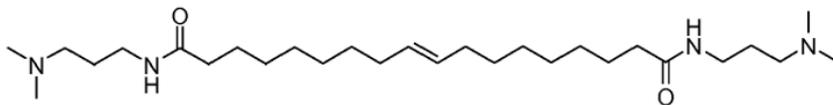
R = C16, C18 Sat. + Insat.

15

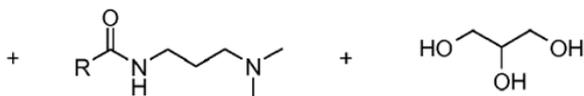
Un matraz purgado con nitrógeno se carga con MTG-5 (159,9 g) y el contenido se calienta a 80 °C. Se añade dimetil sulfato (56,86 g). La mezcla se calienta a 95 °C, pero la viscosidad permanece alta, por lo que la temperatura se reduce a 70 °C y se añade alcohol isopropílico (25,5 g). La reacción se agita durante 3 h a 70 °C y se deja enfriar. El análisis del producto quat, MTG-13, muestra: amina libre: 0,055 meq/g; humedad: 0,13 % en peso; quat activo: 1,80 meq/g.

20

PMTG-5: Mezcla Amida PMTG DMAPA



25



R = C16, C18 Sat. + Insat.

30

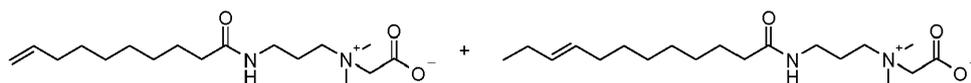
Se usan procedimientos análogos para elaborar los productos correspondientes a partir de PMTG-0, UTG-0 y PUTG-0. Los productos a partir de los triglicéridos modificados se resumen más abajo en la Tabla 4.

35

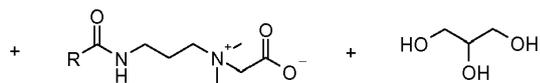
Los otros productos PMTG (PMTG-12 y PMTG-13) tienen estructuras análogas a los productos MTG. Los productos UTG y PUTG tienen estructuras como se muestra más abajo.

40

UTG-6: Mezcla Betaína UTG DMAPA



45



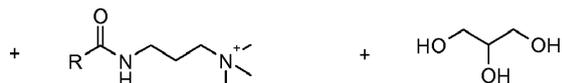
R = C16, C18 Sat.

50

PUTG-13: Quat DMS PUTG DMAPA



55



R = C16, C18 Sat.

60

65

	Aceite de soja		Aceite de palma	
	Automet. MTG-0	Met-cruz. UTG-0	Automet. PMTG-0	Met-cruz. PUTG-0
Mezcla Amida DMAPA	MTG-5		PMTG-5	
Mezcla Betaína DMAPA		UTG-6		
Éster TEA (1:1) Quat	MTG-7			
DMAPA AO	MTG-12	UTG-12	PMTG-12	
Quat DMAPA DMS	MTG-13	UTG-13	PMTG-13	PUTG-13

Formulaciones agrícolas de glifosato: Estabilidad de la formulación

Preparación de la muestra:

Una formulación al 44,0 % de equivalente de ácido (a.e.) se prepara al cargar primero ácido de glifosato (486,19 g, 90,5 % a.e., producto de Monsanto) en un recipiente de reacción de 1 L enfriado con hielo equipado con un mezclador y sonda de temperatura. Se añade agua desionizada (337,23 g) con agitación para generar una suspensión de ácido de glifosato. Se añaden lentamente gránulos de hidróxido de potasio (176,58 g, 86,6 % KOH, Fisher) de manera que la temperatura de la solución no exceda los 50 °C. La mezcla se deja enfriar después a temperatura ambiente y se mezcla hasta obtener un concentrado de glifosato transparente de 44 % de a.e. El pH del concentrado se mide mediante la preparación de una solución al 10 % del concentrado en agua desionizada y la medición con un electrodo de pH. Si el pH del concentrado está entre 4,2 y 4,4, el concentrado se usa tal como se presenta. Si se necesita ajustar el pH, entonces se añaden ácido de glifosato, KOH y agua en cantidades apropiadas para obtener el pH correcto mientras se mantiene el nivel de 44 % a.e. de concentrado requerido.

Prueba de estabilidad:

Se añade un tensioactivo de prueba (5,0 g) a 45,0 g del concentrado de glifosato anterior (44 % a.e.) para producir un concentrado de formulación de glifosato, ~39,6 % a.e. (~540 g/L a.e., sal de K). Este concentrado se mezcla hasta obtener una solución transparente. Si no se obtiene una solución transparente, se añade una alícuota de óxido de lauril dimetil amina (LDMAO) (~55-60 % de activos, producto de Stepan) al tensioactivo para elaborar una mezcla de tensioactivo:LDMAO 90:10. Después, se evalúa su estabilidad como anteriormente. Si no pasa esa prueba, el procedimiento de añadir LDMAO al tensioactivo continúa hasta que se encuentra una relación que da una formulación estable de glifosato. Si no puede elaborarse una formulación estable, el tensioactivo se considera incompatible con el glifosato. Si se obtiene una solución transparente y homogénea, la muestra se divide en dos y se colocan ambas en un horno a 54 °C y en un congelador a -10 °C durante dos semanas. Si no se produce turbiedad o separación, la formulación se considera estable a esa temperatura.

El tensioactivo control es un esterquat DMEA C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>. El mismo se prepara al hacer reaccionar una mezcla de ácidos láurico (C<sub>12</sub>) y mirístico (C<sub>14</sub>) con N,N-dimetiletanolamina (DMEA) a 140 °C durante 5 h, después se calienta a 175 °C para completar la reacción. La cuaternización con cloruro de metilo en propilenglicol a 80 °C a 276 kPa (40 psig) de la manera habitual proporciona el esterquat deseado. El tensioactivo control proporciona una formulación transparente a temperatura ambiente, pero la formulación se separa a -10 °C. La adición de óxido de amina en una relación entre 9:1 y 1:1 (tensioactivo control con respecto a óxido de amina) es necesaria para dar una estabilidad conveniente con el control.

Como se muestra en las Tablas 5A y 5B, dieciocho muestras superan al control, y veintidós muestras se desempeñan tan bien como el control, mientras que dieciocho muestras muestran un rendimiento inferior en la prueba de estabilidad.

Los resultados demuestran que no es fácil predecir qué clases de compuestos proporcionarán un rendimiento superior cuando la estabilidad de la formulación de glifosato se evalúa a temperatura ambiente, 54 °C y -10 °C. Por ejemplo, C10-17, una amida DMAPA C<sub>10</sub> obtiene una puntuación superior, pero C12-17, el análogo C<sub>12</sub>, tiene el mismo desempeño que el control en la prueba. En otro ejemplo, las betaínas C<sub>10</sub> y C<sub>12</sub> (C10-41 y C12-40) se desempeñan igual que el control, pero las betaínas DMAPA C<sub>10</sub> y C<sub>12</sub> (C10-22 y C12-22) son inferiores en la prueba.

Como evidencia adicional de la impredecibilidad, a veces observamos las ventajas de seleccionar las composiciones 100 % *trans*-C<sub>18</sub> cuando se comparan con sus análogos muy similares *trans/cis* 80:20 (ver Tablas 5A y 5B, C18-26 frente a Mezcla-26). Sin embargo, otras composiciones *trans/cis*, 80:20 se desempeñan igual que sus contrapartes todo *trans* (ver C18-29 frente a Mezcla-29 o C18-35 frente a Mezcla-35).

ES 2 702 807 T3

Tabla 5A. Estabilidad de la formulación de glifosato: 540 g.a.e./L sales de K Ejemplos de la invención

Muestra	AO	Estable a:			Comentario	Puntuación
	añadido	RT	-10 °C	54 °C		
C10-17	N	Y	Y	Y	viscosidad baja a -10 °C	superior
C10-20	N	Y	Y	Y		superior
C12-20	N	Y	Y	Y	viscosidad baja a -10 °C	superior
C12-28	N	Y	Y	Y		superior
C18-26	N	Y	Y	Y	buenos resultados en muestra al 5 %	superior
C18-29	N	Y	Y	Y		superior
Mezcla-29	N	Y	Y	Y		superior
C18-35	N	Y	Y	Y		superior
Mezcla-35	N	Y	Y	Y		superior
C18-36	N	Y	Y	Y		superior
Mezcla-36	N	Y	Y	Y		superior
C18-37	N	Y	Y	Y		superior
Mezcla-44	N	Y	Y	Y	muestra al 5 %	superior
MTG-12	N	Y	Y	Y		superior
MTG-13	Y	Y	Y	Y	muestra al 6 %, PG al 2,5 %, AO al 1,5 %	superior
PMTG-5	N	Y	Y	Y		superior
UTG-12	N	Y	Y	Y		superior
UTG-13	N	Y	Y	Y	muestra al 5 %	superior
C10-13	Y	Y	Y	Y	muestra al 5 %	buena
C10-18	Y	Y	Y	Y	muestra al 5 %	buena
C10-39	N	Y	Y	Y	comparable al óxido de decilamina	buena
C10-41	Y	Y	Y	Y	muestra al 5 %	buena
C10-42	Y	Y	Y	Y	muestra al 5 %	buena
C12-17	Y	Y	Y	Y	muestra al 5 %; + AO para viscosidad baja	buena
C12-18	Y	Y	Y	Y	muestra al 6 %	buena
C12-40	Y	Y	Y	Y	muestra al 5 %	buena
C12-45	Y	Y	Y	Y	muestra al 5 %	buena
C16-9	Y	Y	Y	Y	muestra al 5 %; + AO para viscosidad baja	buena
C16-13	Y	Y	Y	Y	muestra al 5 % + propilenglicol	buena
C16-16	Y	Y	Y	Y	muestra al 5 % + propilenglicol	buena
Mezcla-26	Y	Y	Y	Y		buena
C18-27	Y	Y	Y	Y	muestra al 5 %	buena

ES 2 702 807 T3

Mezcla-27	Y	Y	Y	Y		buena
C18-34	N	Y	Y	Y	muestra al 6 %	buena
Mezcla-37	N	Y	Y	Y	muestra al 5 %	buena
Mezcla-38	Y	Y	Y	Y	muestra al 5 %	buena
PMTG-12	N	Y	Y	Y	muestra al 5 %; + agua para viscosidad baja	buena
PMTG-13	N	Y	Y	Y	sol. al 60 % en pases de propilenglicol	buena
PUTG-13	Y	Y	Y	Y		buena
UTG-6	Y	Y	Y	Y	muestra al 5 %	buena

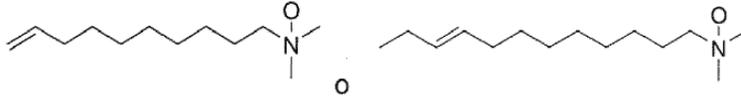
Tabla 5B. Estabilidad de la formulación de Glifosato: 540 g.a.e./L sales de K Ejemplos Comparativos

Muestra	AO añadido	Estable a:			Comentario	Puntuación
		RT	-10 °C	54 °C		
C10-7	Y	Y	Y	N		inferior
C10-21	N	N	--	N		inferior
C10-22	N	N	--	N		inferior
C10-24	N	N	--	N		inferior
C10-31	Y	Y	N	Y		inferior
C10-32	N	N	--	N		inferior
C12-7	Y	Y	Y	N		inferior
C12-16	Y	N	--	--		inferior
C12-22	N	N	--	N		inferior
C16-10	Y	N	N	N		inferior
Mezcla-16	Y	Y	Y	N		inferior
C18-31	Y	Y	N	Y		inferior
Mezcla-31	Y	Y	N	Y		inferior
C18-32	Y	Y	N	Y		inferior
Mezcla-32	Y	Y	N	Y		inferior
Mezcla-34	Y	Y	N	Y		inferior
Mezcla-48	Y	N	N	N		inferior
MTG-7	N	N	--	N		inferior

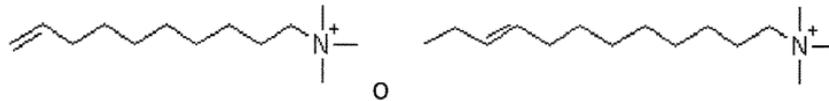
Reivindicaciones

1. Una formulación de glifosato que comprende una sal de glifosato, agua y un tensioactivo derivado a partir de un ácido monoinsaturado C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub>, ácido octadeceno-1,18-dioico, o sus derivados tipo éster, obtenidos por metátesis, y seleccionado del grupo que consiste en:

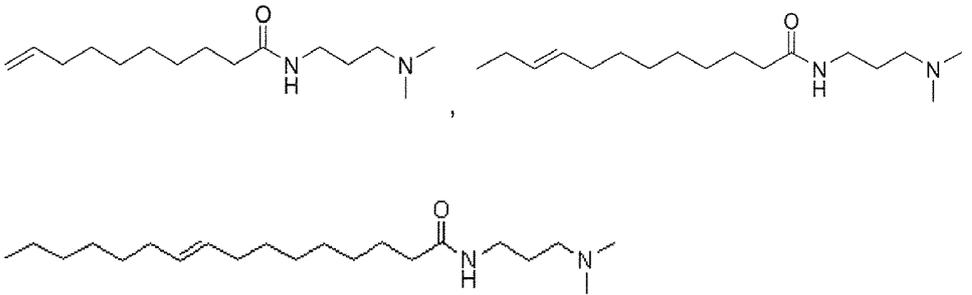
(a) óxidos de amina C<sub>10</sub> o C<sub>12</sub> que tienen la estructura:



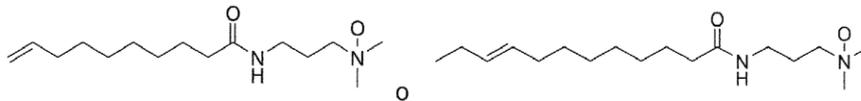
(b) quats C<sub>10</sub> o C<sub>12</sub> que tienen la estructura:



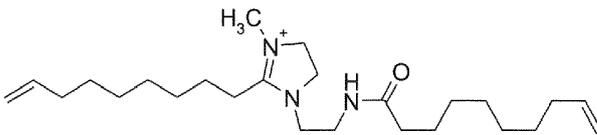
(c) amidoaminas C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub>, o C<sub>16</sub> que tienen la estructura:



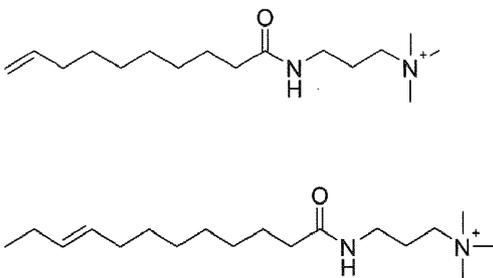
(d) óxidos de amidoamina C<sub>10</sub> o C<sub>12</sub> que tienen la estructura:



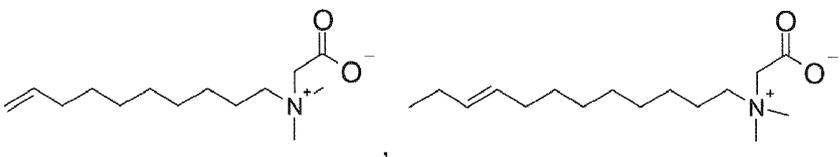
(e) un quat de imidazolina C<sub>10</sub> que tiene la estructura:



(f) quats de amidoamina C<sub>10</sub> o C<sub>12</sub> que tienen la estructura:

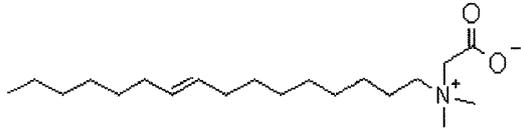


(g) betaínas C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub>, o C<sub>16</sub> que tienen la estructura:



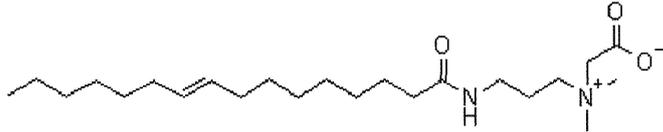
o

5



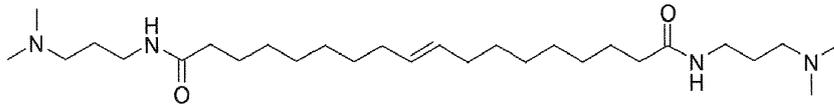
(h) una betaína de amidoamina C<sub>16</sub> que tiene la estructura:

10



(i) una diamidoamina C<sub>18</sub> que tiene la estructura:

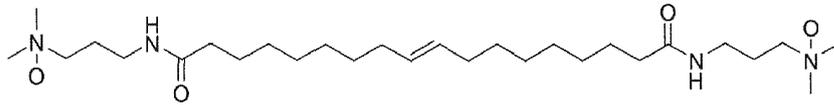
15



20

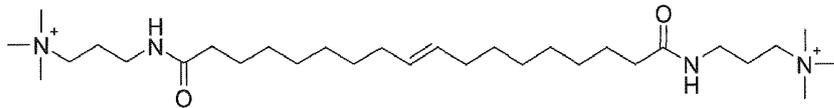
(j) un óxido de diamidoamina C<sub>18</sub> que tiene la estructura:

25



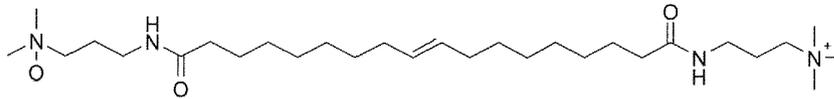
(k) un diquat de diamidoamina C<sub>18</sub> que tiene la estructura:

30



(l) un quat de óxido de diamidoamina C<sub>18</sub> que tiene la estructura:

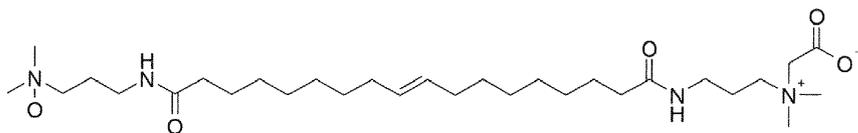
35



40

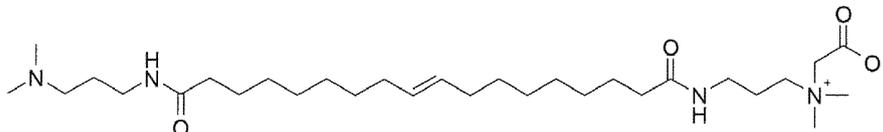
(m) una betaína de óxido de diamidoamina C<sub>18</sub> que tiene la estructura:

45



(n) una monobetaína diamidoamina C<sub>18</sub> que tiene la estructura:

50



(o) un quat de monobetaína diamidoamina C<sub>18</sub> que tiene la estructura:

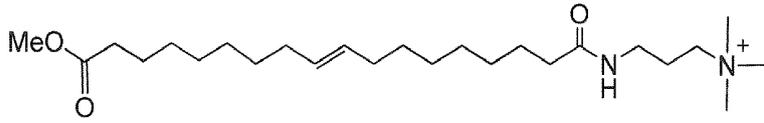
55



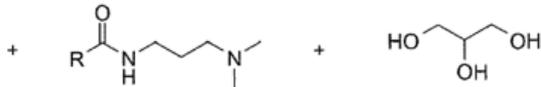
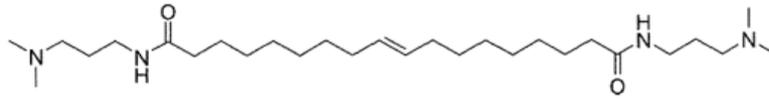
60

(p) un ésterquat de amidoamina C<sub>18</sub> que tiene la estructura:

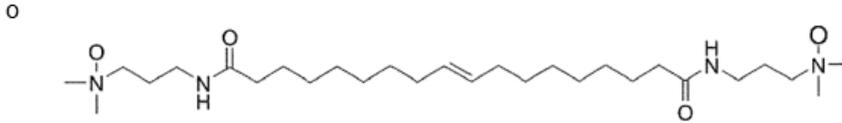
65



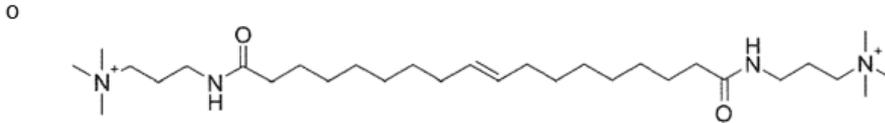
(q) amidoaminas y sus derivados oxidados o cuaternizados elaborados a partir de aceite de palma o de soja sometidos a autometátesis que tienen la estructura:



R = C16, C18 Sat. + Insat.

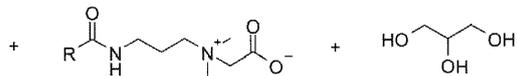
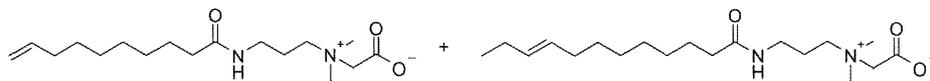


R = C16, C18 Sat. + Insat.

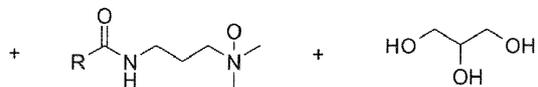
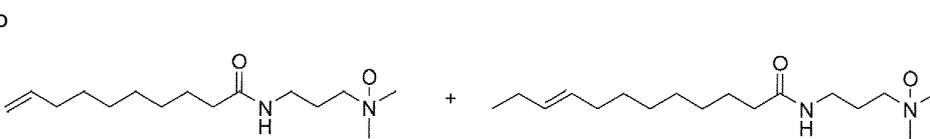


R = C16, C18 Sat. + Insat.

y  
(r) amidoaminas y sus derivados oxidados o cuaternizados elaborados a partir de aceite de palma o de soja sometidos a metátesis cruzada que tienen la estructura:



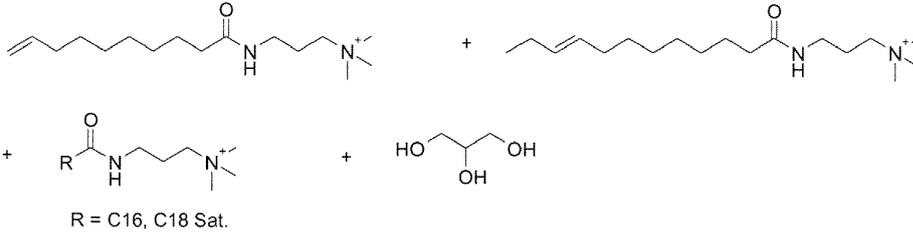
R = C16, C18 Sat.



R = C16, C18 Sat.

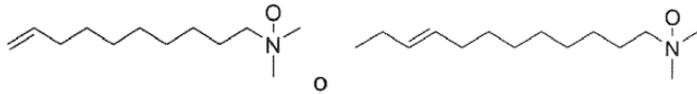
65

o

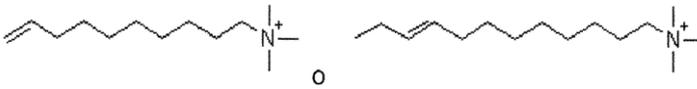


2. La formulación de conformidad con la reivindicación 1, en donde el tensioactivo se selecciona del grupo que consiste en

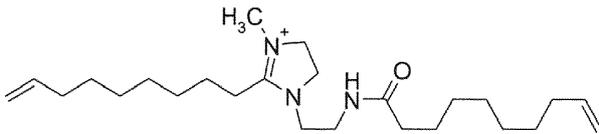
(a) óxidos de amina C<sub>10</sub> o C<sub>12</sub> que tienen la estructura:



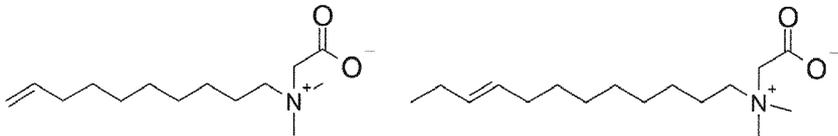
(b) quats C<sub>10</sub> o C<sub>12</sub> que tienen la estructura:



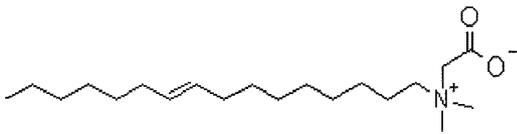
(e) un quat de imidazolina C<sub>10</sub> que tiene la estructura:



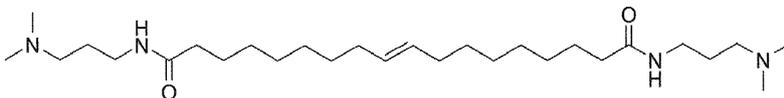
(g) betainas C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub>, o C<sub>16</sub> que tienen la estructura:



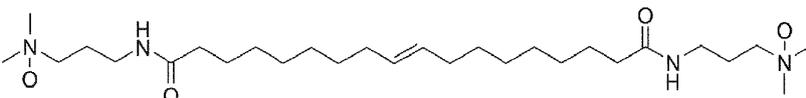
o



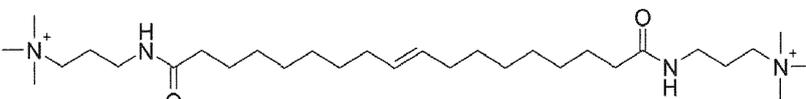
(i) una diamidoamina C<sub>18</sub> que tiene la estructura:



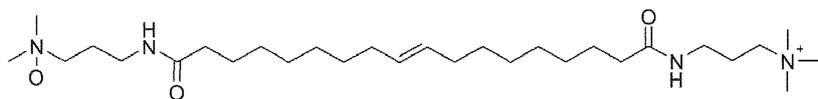
(j) un óxido de diamidoamina C<sub>18</sub> que tiene la estructura:



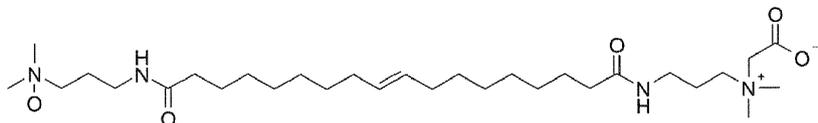
(k) un diquat de diamidoamina C<sub>18</sub> que tiene la estructura:



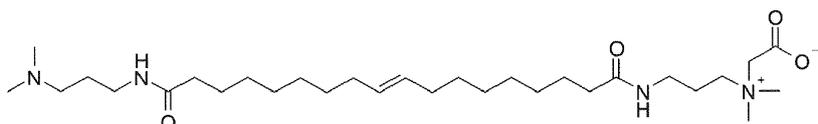
(l) un quat de óxido de diamidoamina C<sub>18</sub> que tiene la estructura:



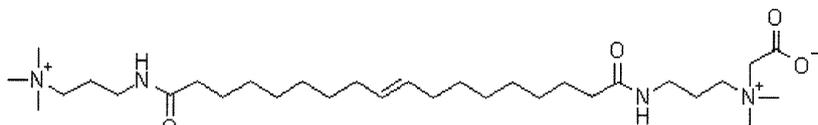
5 (m) una betaína de óxido de diamidoamina C<sub>18</sub> que tiene la estructura:



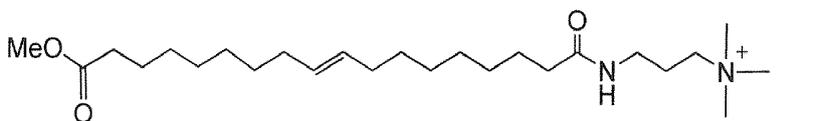
10 (n) una monobetaina diamidoamina C<sub>18</sub> que tiene la estructura:



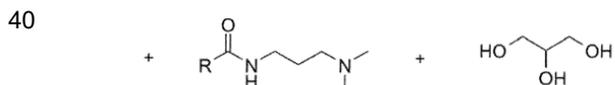
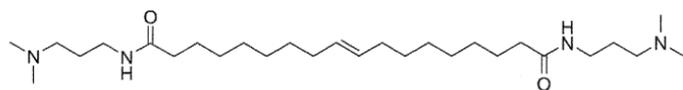
15 (o) un quat de monobetaina diamidoamina C<sub>18</sub> que tiene la estructura:



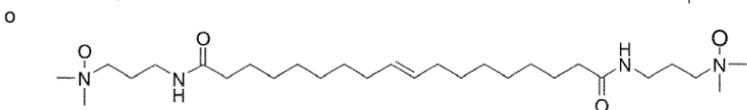
20 (p) un ésterquat de amidoamina C<sub>18</sub> que tiene la estructura:



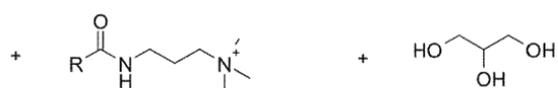
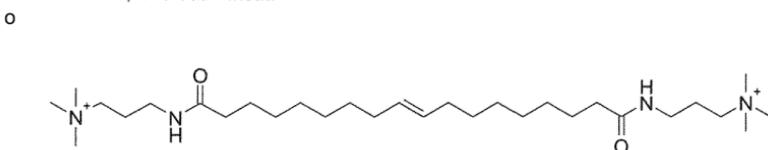
25 (q) amidoaminas y sus derivados oxidados o cuaternizados elaborados a partir de aceite de palma o de soja sometidos a autometátesis que tienen la estructura:



R = C16, C18 Sat. + Insat.



R = C16, C18 Sat. + Insat.

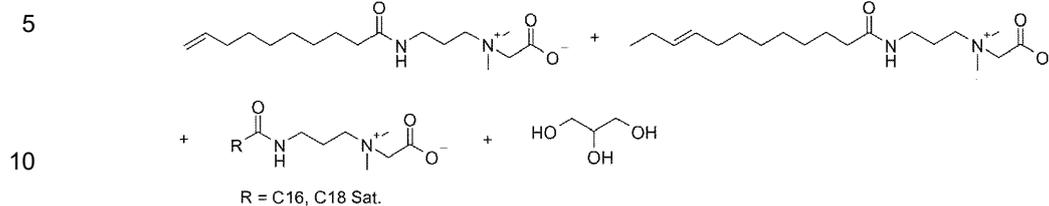


R = C16, C18 Sat. + Insat.

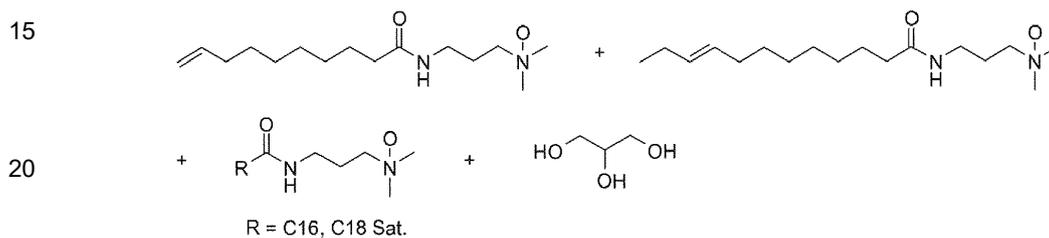
65

y

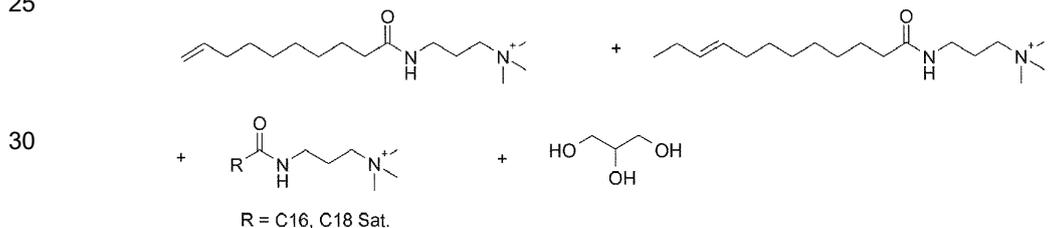
(r) amidoaminas y sus derivados oxidados o cuaternizados elaborados a partir de aceite de palma o de soja sometidos a metátesis cruzada que tienen la estructura:



o

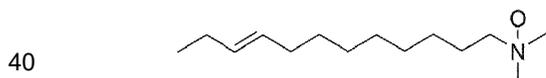


o

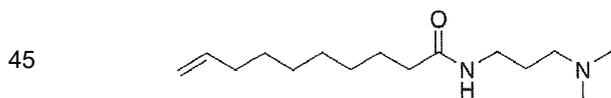


35 3. La formulación de conformidad con la reivindicación 1, en donde el tensioactivo se selecciona del grupo que consiste en:

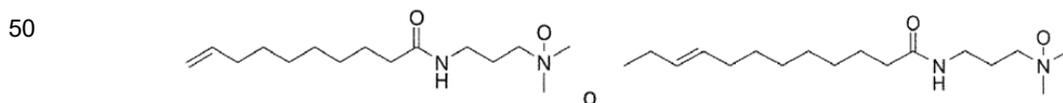
(a) un óxido de amina C<sub>12</sub> que tiene la estructura:



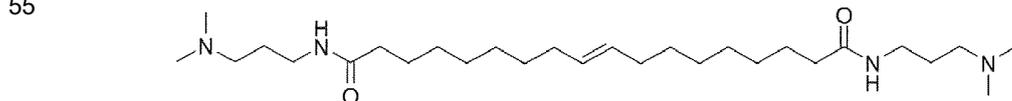
(c) una amidoamina C<sub>10</sub> que tiene la estructura:



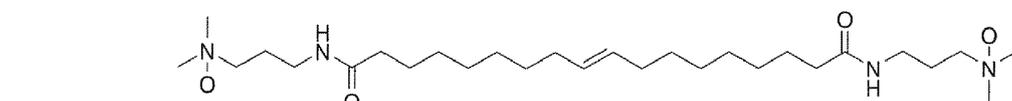
(d) óxidos de amidoamina C<sub>10</sub> o C<sub>12</sub> que tienen la estructura:



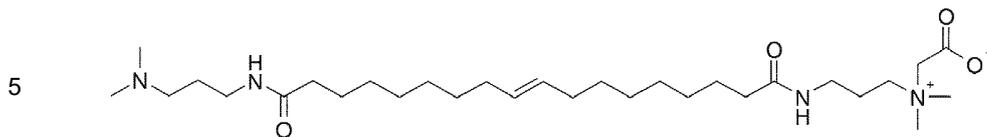
(i) una diamidoamina C<sub>18</sub> que tiene la estructura:



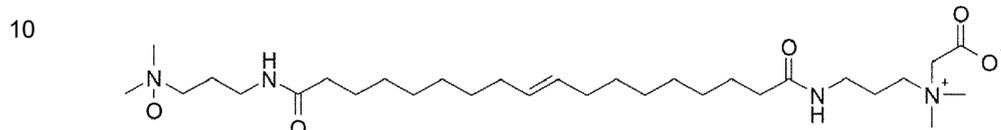
(j) un óxido de diamidoamina C<sub>18</sub> que tiene la estructura:



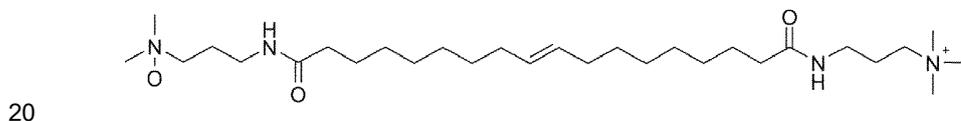
(n) una monobetaína diamidoamina C<sub>18</sub> que tiene la estructura:



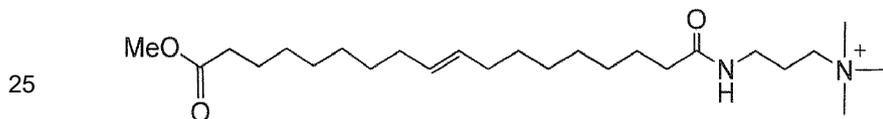
(m) una betaína de óxido de diamidoamina C<sub>18</sub> que tiene la estructura:



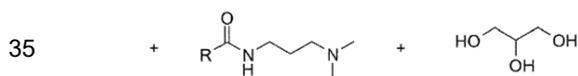
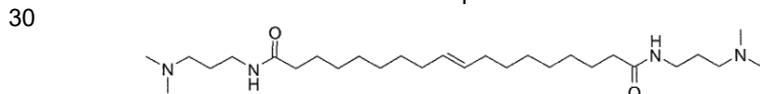
(l) un quat de óxido de diamidoamina C<sub>18</sub> que tiene la estructura:



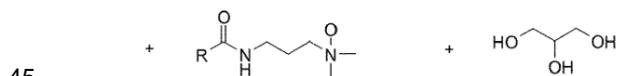
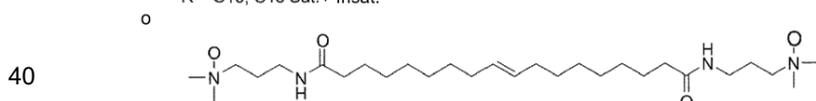
(p) un ésterquat de amidoamina C<sub>18</sub> que tiene la estructura:



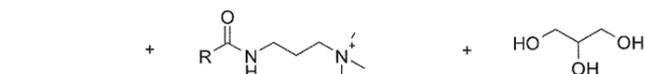
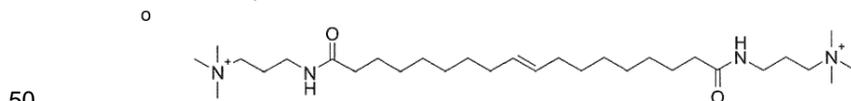
(q) amidoaminas y sus derivados oxidados o cuaternizados elaborados a partir de aceite de palma o de soja sometidos a autometátesis que tienen la estructura:



R = C16, C18 Sat.+ Insat.



R = C16, C18 Sat. + Insat.

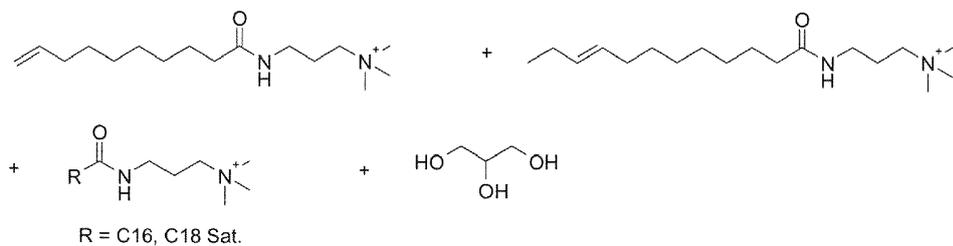
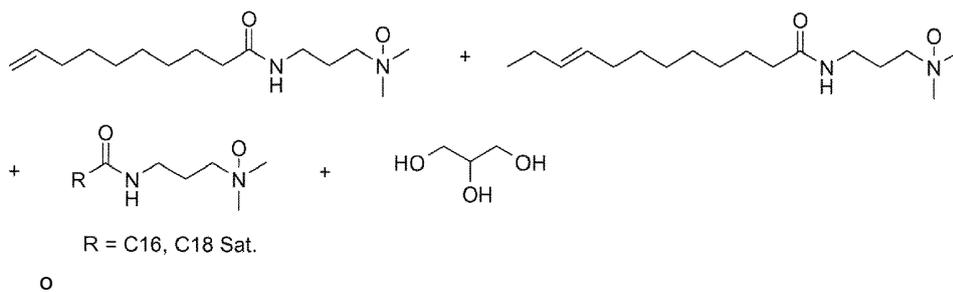
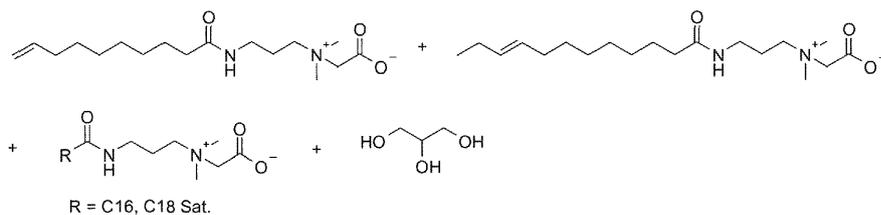


R = C16, C18 Sat. + Insat.

y  
(r) amidoaminas y sus derivados oxidados o cuaternizados elaborados a partir de aceite de palma o de soja sometidos a metátesis cruzada que tienen la estructura:

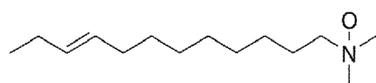
60

65

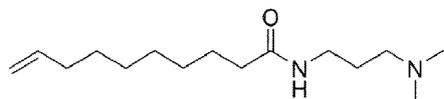


4. La formulación de conformidad con la reivindicación 3, en donde el tensioactivo se selecciona del grupo que consiste en:

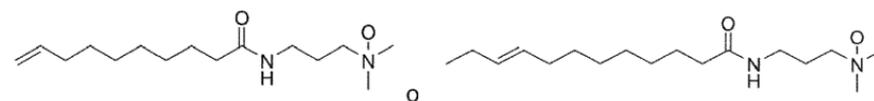
(a) un óxido de amina C<sub>12</sub> que tiene la estructura:



(c) una amidoamina C<sub>10</sub> que tiene la estructura:

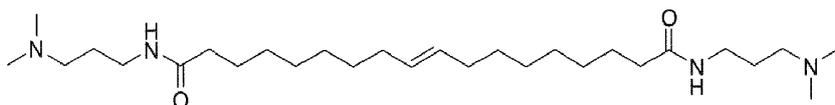


y  
(d) óxidos de amidoamina C<sub>10</sub> o C<sub>12</sub> que tienen la estructura:

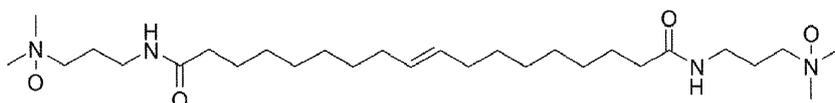


5. La formulación de conformidad con la reivindicación 3, en donde el tensioactivo se selecciona del grupo que consiste en:

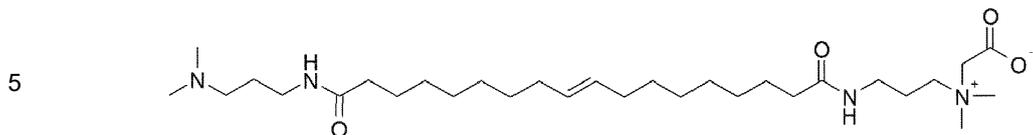
(i) una diamidoamina C<sub>18</sub> que tiene la estructura:



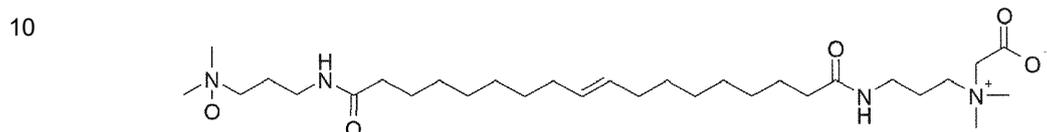
(j) un óxido de diamidoamina C<sub>18</sub> que tiene la estructura:



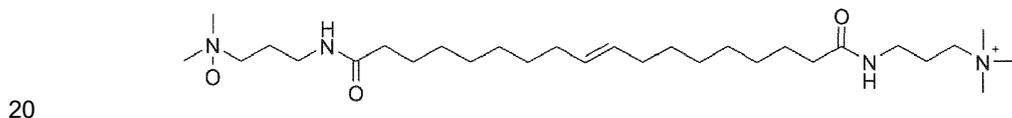
(n) una monobetaína diamidoamina C<sub>18</sub> que tiene la estructura:



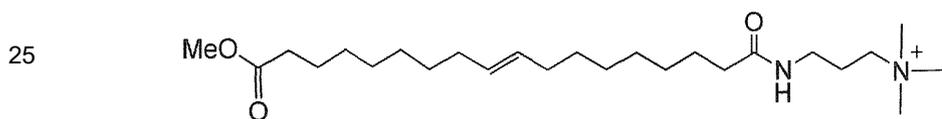
(m) una betaína de óxido de diamidoamina C<sub>18</sub> que tiene la estructura:



(l) un quat de óxido de diamidoamina C<sub>18</sub> que tiene la estructura:

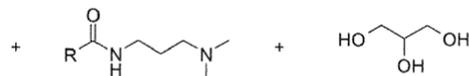
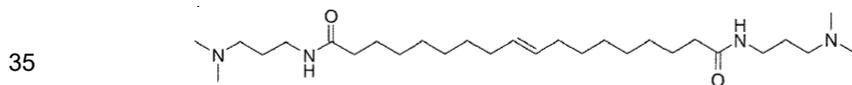


y  
(p) un ésterquat de amidoamina C<sub>18</sub> que tiene la estructura:

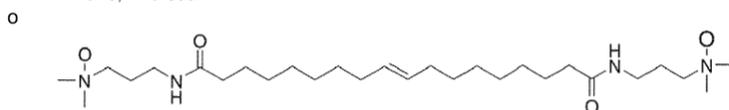


6. La formulación de conformidad con la reivindicación 3, en donde el tensioactivo se selecciona del grupo que consiste en:

(q) amidoaminas y sus derivados oxidados elaborados a partir de aceite de palma o de soja sometidos a autometátesis que tienen la estructura:

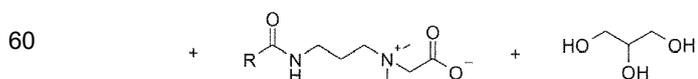
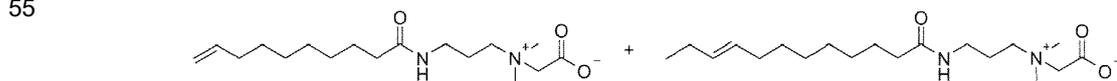


R = C16, C18 Sat. + Insat.



R = C16, C18 Sat. + Insat.

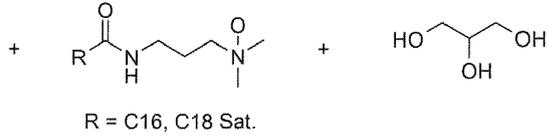
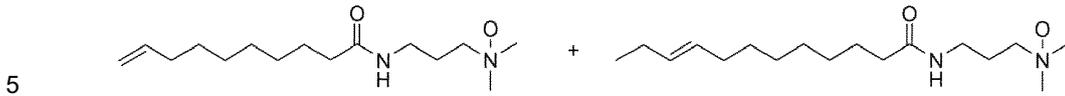
y  
(r) amidoaminas y sus derivados oxidados o cuaternizados elaborados a partir de aceite de palma o de soja sometidos a metátesis cruzada que tienen la estructura:



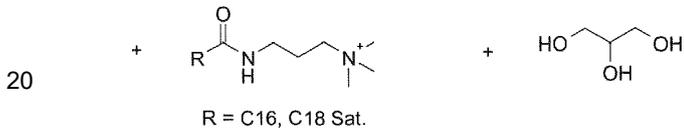
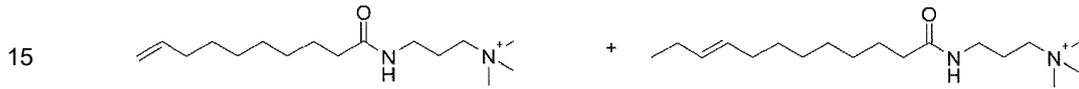
R = C16, C18 Sat.

65

o

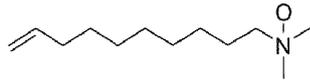


o

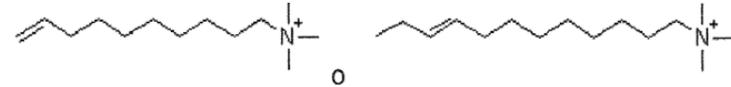


7. La formulación de conformidad con la reivindicación 1, en donde el tensioactivo se selecciona del grupo que consiste en:

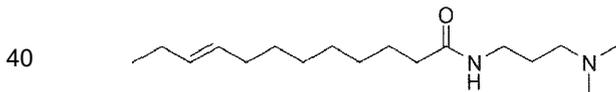
25 (a) un óxido de amina C<sub>10</sub> que tiene la estructura:



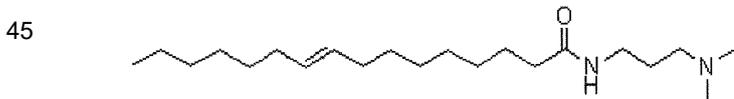
30 (b) quats C<sub>10</sub> o C<sub>12</sub> que tienen la estructura:



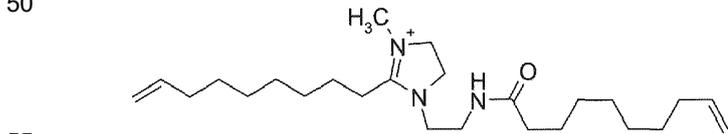
(c) amidoaminas C<sub>12</sub> o C<sub>16</sub> que tienen la estructura:



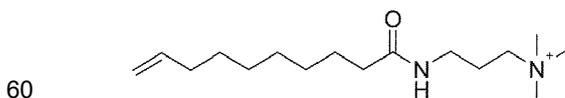
o



(e) un quat de imidazolina C<sub>10</sub> que tiene la estructura:

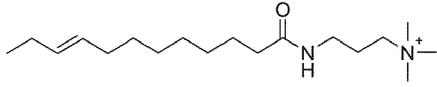


(f) quats de amidoamina C<sub>10</sub> o C<sub>12</sub> que tienen la estructura:

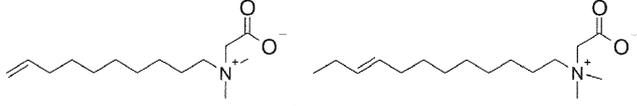


o

65

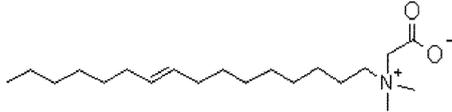


5 (g) betaínas C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub>, o C<sub>16</sub> que tienen la estructura:



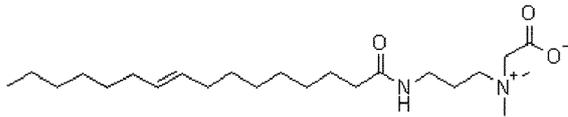
10

o



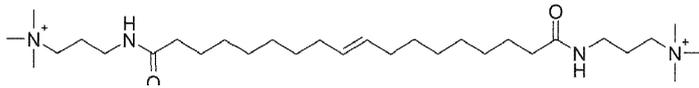
15

(h) una betaína de amidoamina C<sub>16</sub> que tiene la estructura:



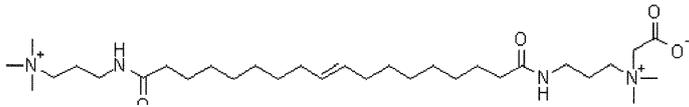
20

(i) un diquat de diamidoamina C<sub>18</sub> que tiene la estructura:



25

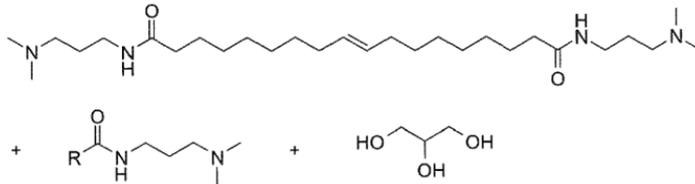
(o) un quat de monobetaína diamidoamina C<sub>18</sub> que tiene la estructura:



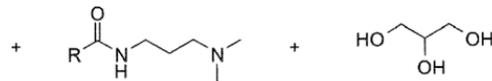
30

(q) amidoaminas y sus derivados oxidados o cuaternizados elaborados a partir de aceite de palma o de soja sometidos a autometátesis que tienen la estructura:

35



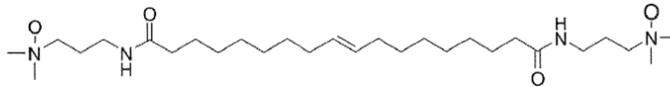
40



45

R = C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub> Sat.+ Insat.

o



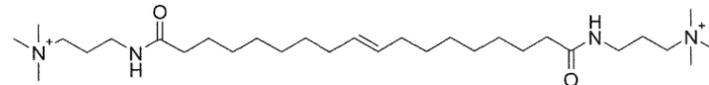
50



55

R = C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub> Sat.+ Insat.

o



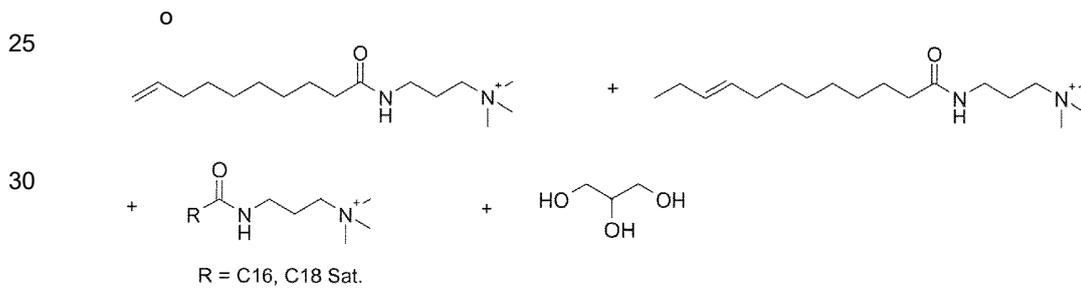
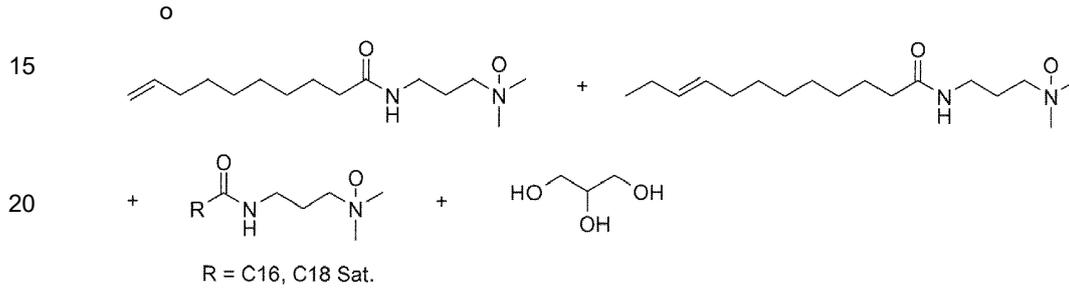
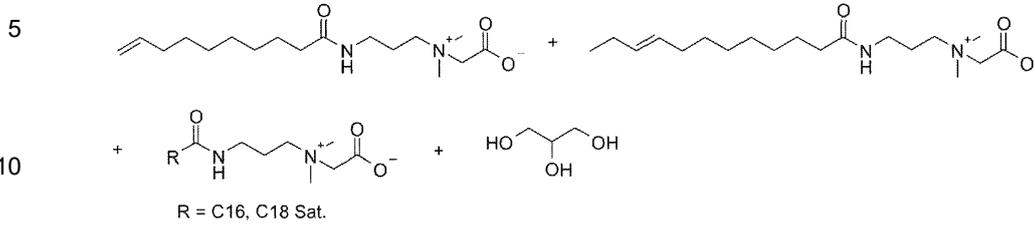
60



65

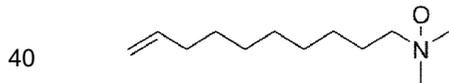
R = C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub> Sat.+ Insat.

y  
(r) amidoaminas y sus derivados oxidados o cuaternizados elaborados a partir de aceite de palma o de soja sometidos a metátesis cruzada que tienen la estructura:

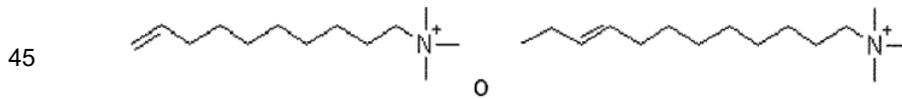


35 8. La formulación de conformidad con la reivindicación 7, en donde el tensioactivo se selecciona del grupo que consiste en:

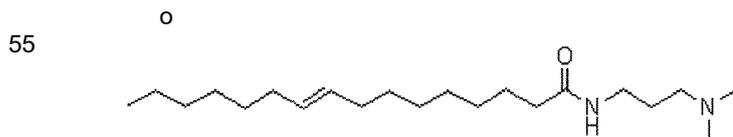
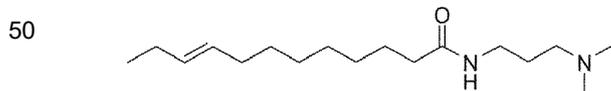
(a) un óxido de amina C<sub>10</sub> que tiene la estructura:



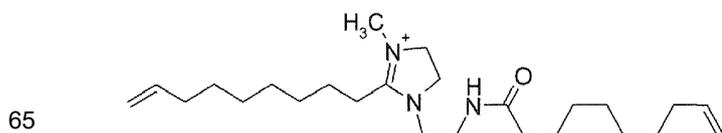
(b) quats C<sub>10</sub> o C<sub>12</sub> que tienen la estructura:



(c) amidoaminas C<sub>12</sub> o C<sub>16</sub> que tienen la estructura:

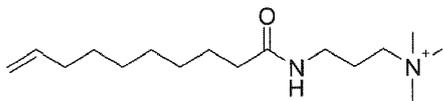


60 (e) un quat de imidazolina C<sub>10</sub> que tiene la estructura:



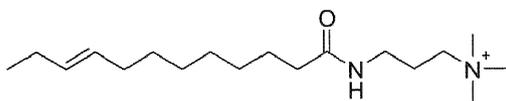
(f) quats de amidoamina C<sub>10</sub> o C<sub>12</sub> que tienen la estructura:

5



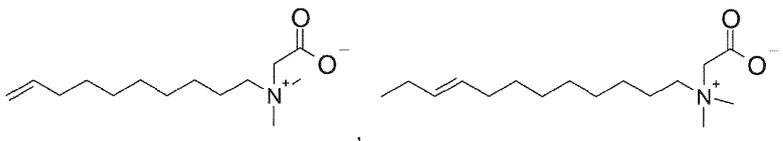
o

10



(g) betainas C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub>, o C<sub>16</sub> que tienen la estructura:

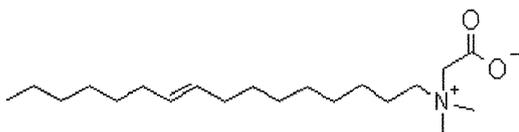
15



20

o

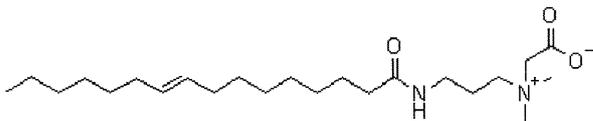
25



y

(h) una betaina de amidoamina C<sub>16</sub> que tiene la estructura:

30

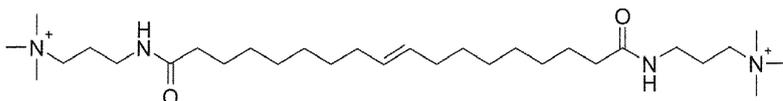


35

9. La formulación de conformidad con la reivindicación 7, en donde el tensioactivo se selecciona del grupo que consiste en:

(k) un diquat de diamidoamina C<sub>18</sub> que tiene la estructura:

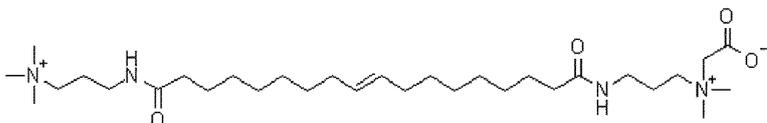
40



y

(o) un quat de monobetaína diamidoamina C<sub>18</sub> que tiene la estructura:

45

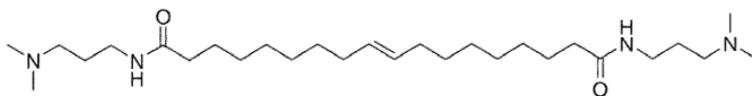


50

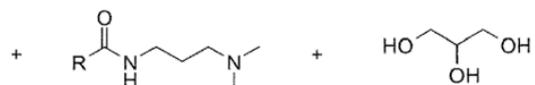
10. La formulación de conformidad con la reivindicación 7, en donde el tensioactivo se selecciona del grupo que consiste en:

(q) amidoaminas y sus derivados oxidados o cuaternizados elaborados a partir de aceite de palma o de soja sometidos a autometátesis que tienen la estructura:

55

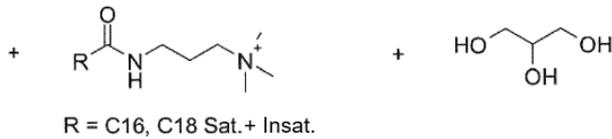
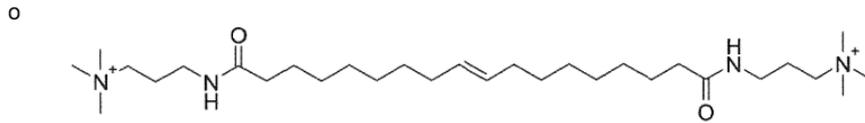
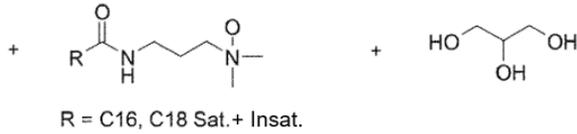
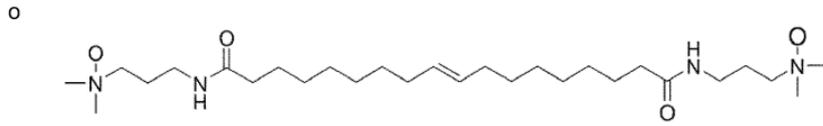


60



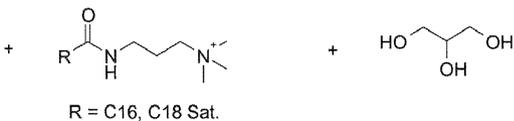
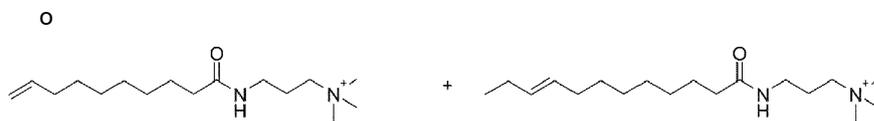
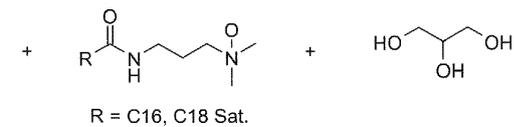
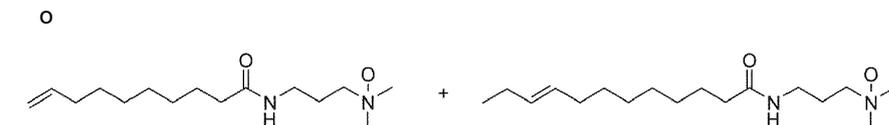
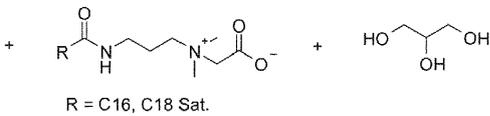
R = C16, C18 Sat.+ Insat.

65



y

(r) amidoaminas y sus derivados oxidados o cuaternizados elaborados a partir de aceite de palma o de soja sometidos a metátesis cruzada que tienen la estructura:



11. La formulación de conformidad con la reivindicación 1 o 7 que comprende al menos 30 % en peso de equivalentes de ácido de la sal de glifosato.
12. La formulación de conformidad con la reivindicación 1 o 7 en donde el tensioactivo derivado de metátesis es el único tensioactivo.
13. La formulación de conformidad con la reivindicación 1 o 7, en donde el ácido monoinsaturado C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub> derivado de la metátesis, ácido octadeceno-1,18-dioico, o su derivado tipo éster tiene al menos 1 % en moles de insaturación *trans*-Δ<sup>9</sup>.

14. La formulación de conformidad con la reivindicación 1 o 7, que comprende de 0,1 a 15 % en peso del tensioactivo.
- 5 15. La formulación de conformidad con la reivindicación 1 o 7, que comprende además un tensioactivo auxiliar seleccionado del grupo que consiste en óxidos de amina y betáinas.