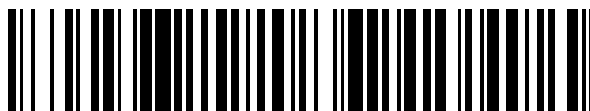


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 613**

51 Int. Cl.:

C07C 211/00	(2006.01)	C07C 209/12	(2006.01)
C11D 1/28	(2006.01)	C07C 303/18	(2006.01)
C11D 1/62	(2006.01)	A61Q 19/10	(2006.01)
C11D 1/88	(2006.01)	A61K 8/44	(2006.01)
C11D 1/92	(2006.01)	A61K 8/46	(2006.01)
C11D 1/94	(2006.01)	B01F 17/00	(2006.01)
C11C 3/00	(2006.01)	B01F 17/08	(2006.01)
C07C 211/21	(2006.01)	C11D 1/74	(2006.01)
C07C 219/08	(2006.01)	A01N 25/02	(2006.01)
C07C 237/16	(2006.01)	A01N 25/30	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.10.2011 PCT/US2011/057612**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2012 WO12061103**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2011 E 11838507 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019 EP 2633022**

54 Título: **Limpiadores de superficies duras basados en composiciones derivadas de la metátesis de aceites naturales**

30 Prioridad:

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

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ALLEN, DAVE, R.;
BERNHARDT, RANDAL, J.;
BROWN, AARON;
MASTERS, RONALD, A.;
WOLFE, PATRICK, SHANE y
TITIEVSKY, LENA

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 718 613 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Limpiadores de superficies duras basados en composiciones derivadas de la metátesis de aceites naturales

5 Campo de la invención

La invención se refiere a limpiadores de superficies duras y particularmente a composiciones útiles como surfactantes o disolventes que se derivan de la metátesis de aceites naturales.

10 Antecedentes de la invención

Los limpiadores de superficies duras evolucionan y se adaptan continuamente a las demandas de los clientes, a los tiempos de cambio y a las normativas sanitarias y medioambientales cada vez más estrictas. Los limpiadores de superficies duras exitosos pueden eliminar la suciedad grasienta de las superficies lisas o altamente pulidas y desinfectarlas sin dejar películas o rayas visibles. Los limpiadores acuosos modernos, diseñados principalmente para uso doméstico o institucional, incluyen típicamente uno o más surfactantes además del agua. Comúnmente, los limpiadores incluyen una pequeña proporción de disolventes orgánicos de baja toxicidad, agentes antimicrobianos, tampones, agentes secuestrantes, mejoradores, agentes de blanqueo, hidrotropos y otros componentes. En la medida que los formuladores tratan de crear productos más amigables con el medio ambiente, con frecuencia reducen la cantidad de disolvente(s), llevan el pH próximo al neutro (5-9) y eligen mejoradores/tampones como las sales de ácidos orgánicos (citrato) que generalmente tienen un rendimiento más bajo que los fosfatos o EDTA. Por lo tanto, la clave para lograr un rendimiento "absolutamente limpio" reside en la identificación de surfactantes que sean compatibles con los otros componentes más limpios (incluidos otros surfactantes) y trabajar sinérgicamente con ellos para ofrecer buenos resultados. Los limpiadores industriales de superficies duras, que se usan junto con los controles de ingeniería apropiados, se basan a menudo en disolventes y pueden manejar mayores retos de eliminación de la grasa.

Entre miles de referencias relacionadas con los limpiadores de superficies duras, solo unos pocos aquí ilustran el área diversa: las patentes de los Estados Unidos núms. 5,770,549 (limpiador no disolvente que usa 3-67 % de un surfactante de azúcar y 1-3 % de un alcohol etoxilado de C₆-C₁₂ C); 5,814,590 (limpiador que no deja marcas que comprende un sulfosuccinamato dianiónico y un surfactante de alcohol polietoxilado); 6,281,178 (detergente surfactante, mejorador de detergente, e hidrotropo para un limpiador sin disolventes); 6,284,723 (formulación antimicrobiana que comprende un óxido de amina y un surfactante de amonio cuaternario); 6,399,553 (mezcla de surfactante aniónico que comprende un disulfonato de difenilóxido de alquilo y un sulfonato de alcano); 6,511,953 (agente blanqueador, tampón para mantener el pH en al menos 11,5 y una mezcla de surfactante que comprende un surfactante no iónico etoxilado y un surfactante aniónico); y 6,605,584 (un compuesto de amonio cuaternario etoxilado y un surfactante etoxilato de alcohol de cadena corta combinados con un compuesto de amonio cuaternario para la eficacia antimicrobiana) y publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos núm. 2010/0184855 (sulfo-estóridos como surfactantes).

Ocasionalmente, los limpiadores de superficies duras se han formulado para contener ésteres grasos o amidas obtenidas por hidrólisis o transesterificación de triglicéridos, que suelen ser 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. Dependiendo de la fuente, el ácido graso o éster a menudo tiene una preponderancia de componente de C₁₆ a C₂₂. Por ejemplo, la metanólisis del aceite de soja proporciona los ésteres metílicos saturados de los ácidos palmítico (C₁₆) y esteárico (C₁₈) y los ésteres metílicos insaturados de los ácidos oleico (C₁₈ monoinsaturado), linoleico (C₁₈ diinsaturado) y α -linolénico (C₁₈ triinsaturado). Sin embargo, estos materiales generalmente no son completamente satisfactorios, porque los compuestos que tienen cadenas de carbono tan grandes pueden comportarse funcionalmente como suciedad en algunas condiciones de limpieza.

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 surfactantes, a partir de aceites naturales ricos en C₁₆ a C₂₂ tales como el aceite de soja o el aceite de palma. El aceite de soja y el aceite de palma pueden ser más económicos 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 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 la 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 α -olefina en presencia de un catalizador de alquilideno de rutenio (ver la publicación de solicitud de patente de los Estados Unidos núm. 2010/0145086). Se describe una variedad de reacciones de metátesis cruzadas que involucran una α -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-undeceno, ácido 9-decenoico y ácido 9-undecenoico. A pesar de la disponibilidad (a partir de la metátesis cruzada de aceites naturales y olefinas) de ésteres grasos insaturados que tienen una longitud de la cadena reducida y/o una configuración predominantemente *trans* de la insaturación, generalmente no se han elaborado surfactantes 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 éster quats, amidas grasas, amins grasas y amidoaminas, amins cuaternizadas, betaínas, sulfobetaínas, alcoxilatos, sulfonatos, sulfo-estóolidos y otras composiciones elaboradas mediante la derivación de las materias primas singulares (ver solicitudes de patente copendientes WO 2012/061093, WO 2012/061094, WO 2012/061092, WO 2012/061095, WO 2012/061098, y WO 2012/61101, respectivamente), todas presentadas el 25 de octubre de 2011. Las materias primas, que incluyen ácidos monoinsaturados C₁₀-C₁₇, ácido octadeceno-1,18-dioico y sus derivados éster, obtenidos por metátesis, tienen preferentemente al menos 1 % molar de insaturación *trans*- Δ^9 . Debido a que el rendimiento de un surfactante particular o una mezcla de surfactantes en un limpiador de superficies duras no se deduce fácilmente de la estructura del surfactante, realizamos extensas investigaciones experimentales para identificar subclases de surfactantes que tienen atributos deseables para su uso en limpiadores de superficies duras.

Las nuevas clases de surfactantes son siempre de interés para los formuladores de limpiadores de superficies duras. Los surfactantes basados en recursos renovables continuarán en demanda como alternativas a los surfactantes derivados del petróleo. Las fuentes naturales tradicionales de ácidos grasos y ésteres usados para elaborar surfactantes generalmente tienen predominantemente (o exclusivamente) isómeros *cis* y carecen de porciones grasas insaturadas de cadena corta relativamente (por ejemplo, C₁₀ o C₁₂). La química de la metátesis proporciona una oportunidad para generar precursores que tienen cadenas más cortas y en su mayoría isómeros *trans*, que podrían impartir un rendimiento mejorado cuando los precursores se convierten en composiciones aguas abajo (por ejemplo, en surfactantes). Los formuladores se beneficiarán de la identificación de subclases particulares de surfactantes que se derivan de fuentes renovables y tienen atributos deseables para los limpiadores de superficies duras.

Resumen de la invención

En un primer aspecto, la invención se refiere a limpiadores de superficies duras que comprenden al menos un surfactante aniónico derivado de un ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇, ácido octadeceno-1,18-dioico o sus derivados éster derivados de la metátesis. El surfactante aniónico se selecciona de sulfonatos C₁₀, C₁₂, C₁₆, o C₁₈, amida sulfonatos C₁₀, alcoxilatos de ésteres grasos C₁₀ sulfonados, alcoxilatos de ésteres grasos de EO medio C₁₂ sulfonados, sulfonatos de amidoamina C₁₂, sulfonatos de amidoamina betaína C₁₂ o C₁₈, sulfonatos de óxido de amidoamina C₁₀, C₁₂, C₁₆, o C₁₈, alcoxilatos de ésteres grasos de EO bajo C₁₈ sulfonados, disulfonatos de amidoamina C₁₈, amidoamina dibetaína sulfonatos C₁₈, amidoamina diquat sulfonatos C₁₈, sulfo-estóolidos de ácidos grasos insaturados C₁₀ y C₁₀ o ácidos grasos saturados C₁₈, sulfo-estóolidos de ésteres grasos insaturados C₁₀ o C₁₂ y ácidos grasos saturados de C₁₀ o C₁₂, sulfo-estóolidos de ácidos grasos insaturados de C₁₂, sulfo-estóolidos de ácidos grasos insaturados C₁₂ y ácidos grasos saturados C₁₂ o C₁₈, y sulfo-estóolidos de ésteres dibásicos C₁₈ y ácidos grasos de C₁₀. Preferentemente, estos limpiadores incluyen uno o más otros componentes, incluyendo agua, un disolvente orgánico, un surfactante no iónico y similares. Modalidades preferidas de estos limpiadores de superficies duras se exponen en las reivindicaciones 2 a 4, 13, y 16.

En un segundo aspecto, la invención se refiere a limpiadores de superficies duras que comprenden al menos un surfactante no iónico o anfótero derivado de un ácido monoinsaturado de C₁₀-C₁₇, ácido octadeceno-1,18-dioico o sus derivados éster derivados de la metátesis. El surfactante no iónico o anfótero se selecciona de amidas C₁₀ o C₁₂, sulfonatos de imidazolina quat C₁₀, C₁₂, o alcoxilatos de ésteres grasos de EO medio o alto C₁₈, C₁₀ o C₁₂, óxidos aminados C₁₀, betaínas C₁₀, sulfobetaínas C₁₀ y C₁₂, amidoamina sulfobetaínas C₁₂, sulfonatos de amidoamina quat C₁₀ o C₁₂, amidoaminas C₁₆, amidoamina betaínas C₁₆, etoxilatos de EO medio y alto C₁₈, amidoamina monobetaínas C₁₈, amidoamina dibetaínas C₁₈, óxidos de amidoamina monobetaína C₁₈, quats de amidoamina monobetaína C₁₈, ésteres de amidoamina monobetaína C₁₈, carboxilatos de óxido de amidoamina C₁₈, esteraminas C₁₈, diamidas C₁₈, amidoamina sulfobetaínas obtenidas a partir de la metátesis cruzada de aceite de palma o soja o a partir de auto metátesis aceite de soja, amidoamina betaínas obtenidas a partir de metátesis cruzada de autometátesis de aceite de soja o y óxidos de amidoamina obtenidos a partir de metátesis cruzada de aceite de soja. Preferentemente, estos limpiadores incluyen uno o más de otros componentes, que incluyen agua, un disolvente orgánico, un surfactante aniónico y similares. Modalidades preferidas de estos limpiadores de superficies duras se exponen en las reivindicaciones 9, 10, 13 y 16.

En un tercer aspecto, la invención se refiere a un desengrasante industrial que comprende al menos un disolvente derivado de un ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇ o sus derivados éster derivados de la metátesis y seleccionado del grupo que consiste en amidas C₁₀ o C₁₂. Modalidades preferidas del tercer aspecto se exponen en las reivindicaciones 12, 13, y 16.

En un cuarto aspecto, la invención se refiere a una composición diluida que comprende agua y al menos 2 % en peso del desengrasante del tercer aspecto. Preferentemente, la composición diluida comprende de 2 a 20 % en peso del disolvente, de 3 a 25 % en peso de un óxido de amina grasa y de 55 a 95 % en peso de agua.

5 En un quinto aspecto, la invención se refiere a un método que comprende usar el desengrasante industrial del tercer aspecto como disolvente.

Sorprendentemente, encontramos que los limpiadores acuosos mencionados anteriormente compitieron o superaron a los pilares comerciales en una prueba estándar de lavado en línea recta de Gardner.

10 La invención incluye desengrasantes industriales que comprenden al menos un disolvente derivado de un ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇ derivado de la metátesis y seleccionado de amidas C₁₀ o C₁₂. Sorprendentemente, encontramos que las amidas C₁₀ o C₁₂ son superiores a los estándares comerciales, puros o diluidos, en una prueba diseñada para medir la idoneidad de un disolvente para uso en un desengrasante industrial.

15 Descripción detallada de la invención

Los limpiadores de superficies duras de la invención incluyen un surfactante derivado de la metátesis del aceite natural. En algunas formulaciones, este surfactante es aniónico; en otras, es no iónico o anfótero.

20 Limpiadores de superficies duras: Surfactante aniónico a partir de la metátesis de aceite natural

Estos limpiadores de superficies duras comprenden al menos un surfactante aniónico derivado de la metátesis de un aceite natural. Preferentemente, los limpiadores también incluyen uno o más de otros componentes, por ejemplo, agua, un disolvente orgánico y un surfactante no iónico o anfótero.

25 Cuando está presente, la cantidad de agua usada está típicamente en el intervalo de 50 a 99 % en peso, preferentemente de 70 a 98 % en peso, y con mayor preferencia de 80 a 96 % en peso. Convenientemente, el limpiador de superficies duras se suministra o vende como un concentrado y contiene la cantidad mínima de agua necesaria para disolver los componentes. El formulador o incluso el cliente final pueden diluir el concentrado con agua para un uso normal.

30 Los disolventes orgánicos adecuados se describen a continuación. Estos se usan típicamente en una cantidad dentro del intervalo de 0,5 a 20 % en peso, preferentemente de 1 a 10 % en peso, y con mayor preferencia de 3 a 8 % en peso.

35 Se puede incluir un surfactante no iónico o anfótero convencional. Los surfactantes anfóteros y no iónicos adecuados para usar en estas formulaciones se resumen a continuación. Cuando se usa, la cantidad de surfactante no iónico o anfótero está típicamente dentro del intervalo de 0,1 a 10 % en peso, preferentemente de 0,2 a 5 % en peso y más preferentemente de 0,3 a 2 % en peso. Si se desea, se puede usar un surfactante no iónico o anfótero derivado de la metátesis del aceite natural además de o en lugar del surfactante no iónico o anfótero convencional.

40 Se incluye un surfactante aniónico 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 clases particulares de composiciones que se desempeñan tan bien o mejor que los surfactantes aniónicos comerciales en limpiadores de superficies duras.

45 Así, los surfactantes aniónicos adecuados se derivan de un ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇, ácido octadeceno-1,18-dioico, o sus derivados éster derivados de la metátesis y se seleccionan de sulfonatos C₁₀, C₁₂, C₁₆, o C₁₈, amida sulfonatos C₁₀, alcoxilatos de ésteres grasos C₁₀ sulfonados, alcoxilatos de ésteres grasos de EO media C₁₂ sulfonados, sulfonatos de amidoamina C₁₂, amidoamina betaina sulfonatos C₁₂ o C₁₈, sulfonatos de óxido de amidoamina C₁₀, C₁₂, C₁₆, o C₁₈, alcoxilatos de ésteres grasos de EO bajo C₁₈ sulfonados, sulfonatos de diamidoamina C₁₈, amidoamina dibetaina sulfonatos C₁₈, amidoamina diquat sulfonatos C₁₈, sulfo-estóolidos de ácidos grasos insaturados C₁₀ y ácidos grasos saturados C₁₀ o C₁₈, sulfo-estóolidos de ésteres grasos insaturados C₁₀ o C₁₂ y ácidos grasos saturados C₁₀ o C₁₂, sulfo-estóolidos de ácidos grasos insaturados C₁₂, sulfo-estóolidos de ácidos grasos insaturados C₁₂ y ácidos grasos saturados C₁₂ o C₁₈ y sulfo-estóolidos de ésteres dibásicos C₁₈ y ácidos grasos C₁₀.

55 Como se usa en la presente descripción, los alcoxilatos de "EO bajo" tienen un promedio de 0,5 a 5 unidades de EO, los alcoxilatos de "EO medio" tienen un promedio de 5 a 15 unidades de EO y los alcoxilatos de "EO alto" tienen un promedio de 15 a 50 unidades de EO.

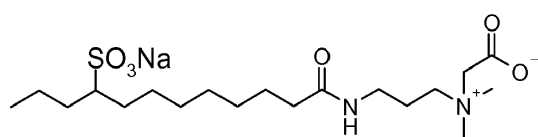
60 Nota general con respecto a estructuras químicas:

65 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

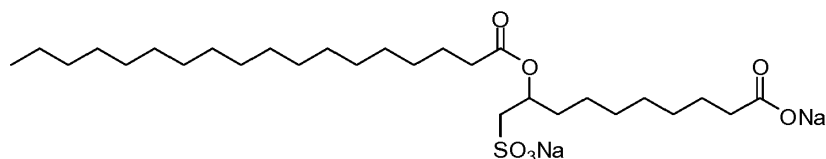
nominalmente 100 % isómeros *trans*, mientras que la serie "Mezcla-" son nominalmente mezclas de isómeros *trans/cis*-80:20). Las estructuras que se muestran a menudo se refieren a un producto principal que puede acompañarse de una menor proporción de otros componentes o isómeros posicionales. Por ejemplo, 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.

El surfactante aniónico se selecciona preferentemente de amidoamina betaína sulfonatos C₁₂ y sulfo-estéridos de ácidos grasos insaturados C₁₀ y ácidos grasos saturados C₁₈.

En un aspecto preferido, el surfactante aniónico es un amidoamina betaína sulfonato C₁₂. Estos compuestos se obtienen convenientemente por la reacción de un metil éster monoinsaturado C₁₂ derivado de la metátesis con DMAPA, seguido de la conversión a una betaína con monocloroacetato de sodio en condiciones básicas, seguido de sulfatación. Una amidoamina betaína sulfonato C₁₂ particularmente preferida tiene la estructura:



En otro aspecto preferido, el surfactante aniónico es un sulfo-estérido de un ácido graso insaturado C₁₀ y un ácido graso saturado C₁₈. Estos se obtienen convenientemente mediante la sulfonación de una mezcla que comprende un ácido graso insaturado C₁₀ y un ácido graso saturado C₁₈, seguido de neutralización. Un sulfo-estérido particularmente preferido tiene la estructura:



La cantidad de surfactante aniónico usado está típicamente dentro del intervalo de 0,1 a 10 % en peso, preferentemente de 0,2 a 5 % en peso, y con mayor preferencia de 0,3 a 2 % en peso.

Como lo demuestran los ejemplos a continuación, los limpiadores identificados arriba compiten o superan los de línea base comercial en una prueba de lavabilidad en línea recta de Gardner. En esta prueba, el surfactante aniónico se deriva de la metátesis de un aceite natural. Se usa como reemplazo de un surfactante aniónico comercial, Stepanol® WA-Extra PCK (laurilsulfato de sodio) en una formulación que también incluye agua, disolvente orgánico y surfactante no iónico. Encontramos que solo ciertas subclases de composiciones probadas se desempeñaron tan bien o mejor que el control en la prueba de lavabilidad (ver Tabla 8), mientras que otras composiciones, a menudo estructuralmente similares, tuvieron un desempeño pobre en la prueba (ver Tabla 9).

El ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇, 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 C₁₀-C₁₇ se generan convenientemente mediante metátesis cruzadas de aceites naturales con olefinas, preferentemente α -olefinas y particularmente etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y similares. La autometátesis del aceite natural o un ácido C₁₀ o precursor éster (por ejemplo, metil 9-decanoato) proporciona el diácido o diéster C₁₈ con un rendimiento óptimo cuando este es el producto deseado.

Preferentemente, al menos una porción del ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇ tiene una insaturación " Δ^9 ", es decir, el doble enlace carbono-carbono en el ácido C₁₀-C₁₇ se encuentra en la posición 9 con respecto al carbonilo del ácido. En otras palabras, preferentemente hay siete carbonos entre el grupo carbonilo del ácido y el grupo olefina en C9 y C10. Para los ácidos C₁₁ a C₁₇, una cadena alquilo de 1 a 7 carbonos, respectivamente, se une a C10. Preferentemente, la insaturación es al menos 1 % molar de *trans*- Δ^9 , con mayor preferencia al menos 25 % molar de *trans*- Δ^9 , con mayor preferencia al menos 50 % molar de *trans*- Δ^9 , y aún con mayor preferencia al menos 80 % de *trans*- Δ^9 . La insaturación puede ser mayor

que 90 % molar, mayor que 95 % molar, o incluso 100 % *trans*- Δ^9 . En contraste, los ácidos grasos de origen natural que tienen insaturación Δ^9 , por ejemplo, ácido oleico, tienen generalmente ~100 % de isómeros *cis*.

5 Aunque una proporción alta de geometría *trans* (particularmente una geometría *trans*- Δ^9) puede ser conveniente en las aminas grasas derivadas de la metátesis y los derivados de la invención, el experto reconocerá que la configuración y la ubicación exacta del doble enlace carbono-carbono dependerá de las condiciones de reacción, la selección del catalizador y otros factores. Las reacciones de metátesis 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*- Δ^9 .

15 Una proporción elevada de contenido de isómero *trans* (con relación a la configuración habitual *todocis* del ácido o éster monoinsaturado natural) imparte propiedades físicas diferentes a las composiciones de surfactantes 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 surfactantes una mayor latitud o una opción expandida, ya que los usan en limpiadores, tratamientos de telas, cuidado personal, usos agrícolas y otros usos finales, particularmente limpiadores de superficies duras.

20 Los ácidos monoinsaturados C₁₀-C₁₇ derivados de la metátesis adecuados incluyen, por ejemplo, ácido 9-decilénico (ácido 9-decenoico), ácido 9-undecenoico, ácido 9-dodecilénico (ácido 9-dodecenoico), ácido 9-tridecenoico, ácido 9-tetradecenoico, ácido 9-pentadecenoico, ácido 9-hexadecenoico, ácido 9-heptadecenoico y similares y sus derivados éster.

25 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 C₆-C₂₂ saturados, predominantemente ésteres de alquilo C₁₆-C₁₈, que son esencialmente espectadores en la reacción de metátesis. El resto de la mezcla de productos depende de si se usa metátesis cruzada o autometátesis. Cuando el aceite natural experimenta autometátesis y después se transesterifica, la mezcla de éster alquílico incluirá un diéster insaturado de C₁₈. Cuando el aceite natural se metatiza de forma cruzada con una α -olefina y la mezcla del producto se transesterifica, la mezcla de éster alquílico resultante incluye un éster alquílico insaturado de C₁₀ y uno o más coproductos de éster alquílico insaturados C₁₁ a C₁₇ además del subproducto de glicerina. El producto C₁₀ insaturado terminalmente se acompaña por diferentes coproductos en dependencia de qué α -olefina(s) se usa como reactivo de metátesis cruzada. De esta forma, el 1-buteno da un éster de alquilo insaturado C₁₂, el 1-hexeno da un éster de alquilo insaturado C₁₄, y así sucesivamente. Como se demuestra en los ejemplos más abajo, el éster de alquilo C₁₀ insaturado se separa fácilmente del éster de alquilo C₁₁ a C₁₇ insaturado y cada uno se purifica fácilmente mediante destilación fraccionada. Estos ésteres alquílicos son excelentes materiales de partida para preparar los limpiadores de superficies duras de la invención.

40 Los aceites naturales adecuados para su uso como materia prima para generar el ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇, 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, talloil, derivados de los aceites y sus combinaciones. Así, 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 cacahuate, aceite de semilla de algodón, aceite de canola, aceite de ricino, sebo, manteca de cerdo, grasa de ave, aceite de pescado y similares. El aceite de soja, el aceite de palma, el aceite de colza y las mezclas de estos son los aceites naturales preferidos.

50 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 grupos 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.

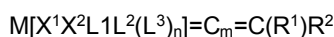
60 Puede usarse un aceite natural modificado, tal como un aceite vegetal hidrogenado parcialmente, en lugar o en combinación con el aceite natural. Cuando un aceite natural se hidrogena parcialmente, el sitio de insaturación puede migrar a una variedad de posiciones en la cadena principal de hidrocarburo 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 surfactante aniónico para los limpiadores de superficies duras.

65

Una alternativa al uso de un aceite natural como materia prima para generar el ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇, ácido octadeceno-1,18-dioico, o sus derivados éster a partir de 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 α que tienen uno o más dobles enlaces carbono-carbono. Pueden usarse mezclas de olefinas. Preferentemente, la olefina es una α -olefina C₂-C₁₀ monoinsaturada, con mayor preferencia una α -olefina C₂-C₈ monoinsaturada. Las olefinas preferidas incluyen además olefinas internas C₄-C₉. Así, 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 similares 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, WOCl₄ o WCl₆) con un cocatalizador de alquilación (por ejemplo, Me₄Sn). 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 y similares. Los catalizadores de alquilideno adecuados tienen la estructura general:



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

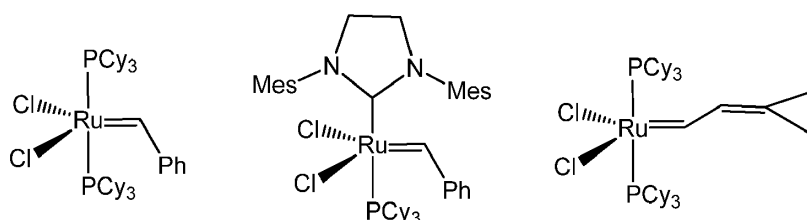
Los catalizadores de Grubbs de primera generación se encuentran en esta categoría donde m=n=0 y se realizan selecciones particulares para n, X¹, X², L¹, L², L³, R¹ y R² como se describe en la publicación de solicitud de patente de los Estados Unidos No. 2010/0145086 ("la publicación '086").

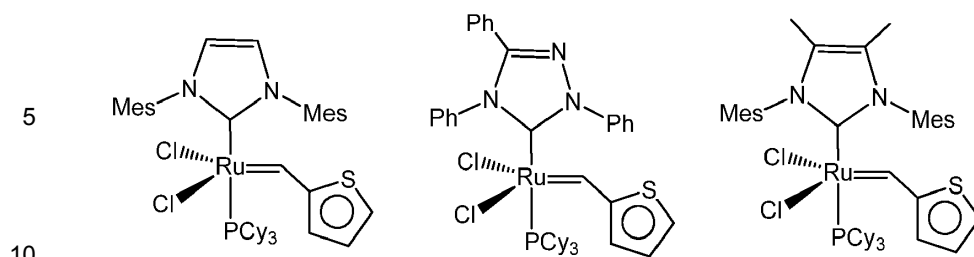
Los catalizadores de Grubbs de segunda generación también tienen la fórmula general descrita anteriormente, pero L¹ es un ligando de carbeno donde el carbono de carbeno se flanquea por átomos de N, O, S o P, preferentemente por dos átomos de N. Usualmente, el ligando de carbeno es parte de un grupo cíclico. Los ejemplos de catalizadores de Grubbs de segunda generación adecuados también aparecen en la publicación '086.

En otra clase de catalizadores de alquilideno adecuados, L¹ es un donante neutral de electrones de coordinación fuerte como en los catalizadores de Grubbs de primera y segunda generación, y L² y L³ son ligandos de donadores neutrales de electrones de coordinación débil en forma de grupos heterocíclicos sustituidos opcionalmente. Así, L² y L³ son piridina, pirimidina, pirrol, quinolina, tiofeno o similares.

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 L² y R² 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 α -, β - o γ - 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:





15 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 Re_2O_7 en alúmina promovida por un cocatalizador alquilante tal como un tetraalquilestaño de plomo, germanio o compuesto de silicio. Otros incluyen $MoCl_3$ o $MoCl_5$ en sílice activada por tetraalquilestaños.

20 Para ejemplos adicionales de catalizadores adecuados para la autometátesis o metátesis cruzada, ver la patente de los Estados Unidos núm. 4,545,941 y las referencias citadas allí.

25 El ácido monoinsaturado de C_{10} - C_{17} , ácido octadeceno-1,18-dioico, o sus derivados éster derivados de la metátesis se convierten en subclases particulares de sulfonatos, amida sulfonatos, alcoxilatos de ésteres grasos sulfonados, sulfonatos de amidoamina, sulfonatos de amidoamina betaína, sulfonatos de óxido de amidoamina, sulfo-estóridos y otras composiciones que son útiles como surfactantes aniónicos en limpiadores de superficies duras. Los procedimientos sintéticos generales para elaborar estas composiciones se proporcionan más abajo (Procedimientos generales A-L) y se resumen para cada composición particular preparada en las Tablas 2A y 2B. Por ejemplo, el sulfonato de amidoamina de C12-42 se prepara convenientemente usando los métodos E y J haciendo reaccionar el metil 9-dodecenoato con DMAPA para producir la amida de DMAPA, seguido de la sulfatación del doble enlace interno para dar el sulfonato de amidoamina.

30 El limpiador de superficies duras puede incluir componentes convencionales adicionales. Comúnmente, los limpiadores incluyen uno o más aditivos tales como coadyuvantes, tampones, abrasivos, electrolitos, agentes blanqueadores, fragancias, tintes, agentes de control de espumas, agentes antimicrobianos, espesantes, pigmentos, mejoradores de brillo, enzimas, detergentes, surfactantes, solventes, dispersantes, polímeros, siliconas, hidrótrofos y similares.

35 Limpiadores de superficies duras: Surfactante no iónico o anfótero de la metátesis del aceite natural

40 Estos limpiadores de superficies duras comprenden al menos un surfactante no iónico o anfótero derivado de la metátesis de un aceite natural. Preferentemente, los limpiadores incluyen uno o más otros componentes, que incluyen agua, un disolvente orgánico, un surfactante aniónico y similares.

Cuando se usa, la cantidad de agua usada está típicamente en el intervalo de 50 a 99 % en peso, preferentemente de 70 a 98 % en peso, y con mayor preferencia de 80 a 96 % en peso.

45 Los disolventes orgánicos adecuados se describen a continuación. Típicamente se usan en una cantidad dentro del intervalo de 0,5 a 20 % en peso, preferentemente de 1 a 10 % en peso, y más preferentemente de 3 a 8 % en peso.

50 Se puede incluir un surfactante aniónico convencional. Los surfactantes aniónicos adecuados para su uso en estas formulaciones se resumen más abajo. La cantidad de surfactante aniónico usado está típicamente dentro del intervalo de 0,1 a 10 % en peso, preferentemente de 0,2 a 5 % en peso, y con mayor preferencia de 0,3 a 2 % en peso. Si se desea, se puede usar un surfactante aniónico derivado de la metátesis del aceite natural además del surfactante aniónico convencional o en su lugar.

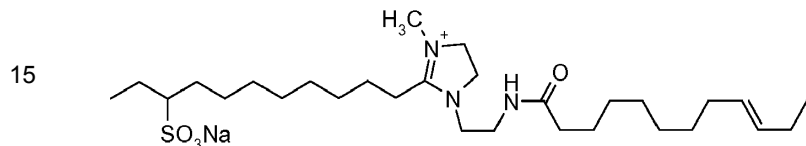
55 Se incluye un surfactante no iónico o anfótero derivado de la metátesis de un aceite natural. Sin embargo, no todas las composiciones de este tipo son adecuadas para su uso. A través de una extensa experimentación, identificamos clases particulares de composiciones que se desempeñan tan bien o mejor que los surfactantes aniónicos comerciales en limpiadores de superficies duras.

60 Por lo tanto, los surfactantes no iónicos o anfóteros adecuados se derivan de un ácido monoinsaturado C_{10} - C_{17} , ácido octadeceno-1,18-dioico, o sus derivados éster derivados de la metátesis y son seleccionados de amidas C_{10} o C_{12} , sulfonatos de imidazolina quat C_{10} , C_{12} , o C_{18} , alcoxilatos de éster graso de EO medio o alto C_{10} o C_{12} , óxidos de amina C_{10} , betaínas C_{10} , sulfobetaínas C_{10} y C_{12} , amidoamina sulfobetaínas C_{12} , sulfonatos de amidoamina quat C_{10} o C_{12} , amidoaminas C_{16} , amidoamina betaínas C_{16} , etoxilatos de EO medio o alto C_{18} , amidoamina monobetaínas C_{18} amidoamina monobetaínas, amidoamina dibetaínas C_{18} , óxidos de amidoamina monobetaína C_{18} , quats de amidoamina monobetaína C_{18} , ésteres de amidoamina monobetaína de C_{18} , carboxilatos de óxido de amidoamina C_{18} , esteraminas C_{18} , diamidas C_{18} , amidoamina sulfobetaínas obtenidas a partir de metátesis cruzada de aceite de palma o soja o de

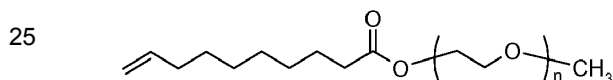
autometátesis de aceite de soja, amidoamina betaínas obtenidas a partir de metátesis cruzada o autometátesis de aceite de soja y óxidos de amidoamina obtenidos a partir de metátesis cruzada de aceite de soja.

5 Los surfactantes no iónicos o anfóteros particularmente preferidos incluyen sulfonatos de imidazolina cuaternizados C₁₂, alcoxilatos de ésteres grasos de EO alto C₁₀, amidoamina sulfobetainas C₁₂, sulfonatos de amidoamina cuaternizados C₁₀, y amidoamina sulfobetainas obtenidos a partir de metátesis cruzada de aceite de soja.

10 En un aspecto preferido, el surfactante no iónico o anfótero es un sulfonato de imidazolina C₁₂ cuaternizado. Estos compuestos se preparan convenientemente haciendo reaccionar un éster metílico monoinsaturado C₁₂ derivado de la metátesis con DETA para dar un intermedio de amida, seguido de un cierre del anillo catalizado con ácido a la imidazolina, seguido de sulfatación de la olefina. Un ejemplo particularmente preferido tiene la estructura:

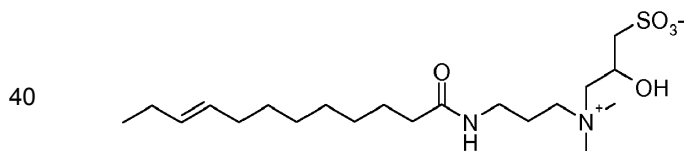


20 En otro aspecto preferido, el surfactante no iónico o anfótero es un alcoxilato de éster graso con alto contenido de EO de C₁₀. La reacción de un éster metílico graso derivado de la metátesis con EO en presencia de un catalizador de inserción proporciona fácilmente el alcoxilato. Un ejemplo preferido tiene la estructura:

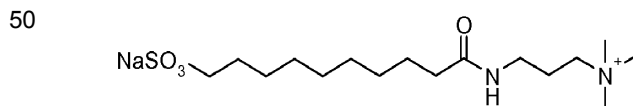


30 donde n, el número promedio de unidades de oxietileno, tiene un valor dentro del intervalo de 15 a 50.

35 En otro aspecto preferido, el surfactante no iónico o anfótero es una amidoamina sulfobetaina C₁₂. Estos compuestos pueden prepararse haciendo reaccionar un éster metílico graso derivado de la metátesis con DMAPA, seguido de la conversión del grupo amina terciaria en una sulfobetaina. La amina DMAPA grasa reacciona, por ejemplo, con el producto de reacción de epíclorhidrina y metabisulfato de sodio. Un ejemplo preferido tiene la estructura:



45 En otro aspecto preferido, el surfactante no iónico o anfótero es un sulfato de amidoamina C₁₀ cuaternizado. Las composiciones adecuadas de este tipo pueden prepararse haciendo reaccionar un éster metílico C₁₀ derivado de la metátesis con DMAPA, seguido de la cuaternización de la amina terciaria con sulfato de dimetilo, seguido de la sulfatación de la olefina. Un ejemplo preferido tiene la estructura:



55 La cantidad de surfactante no iónico o anfótero usado está típicamente dentro del intervalo de 0,1 a 10 % en peso, preferentemente de 0,2 a 5 % en peso y con mayor preferencia de 0,3 a 2% en peso.

60 Como lo demuestran los ejemplos a continuación, los limpiadores acuosos identificados arriba compiten o superan los de línea base comercial en una prueba de lavabilidad en línea recta de Gardner. In this test, el surfactante no iónico o anfótero derives from metathesis of a natural oil. Se usa en una formulación que también incluye agua, disolvente orgánico y un surfactante aniónico. La muestra de control omite la composición de ensayo. Encontramos que solo ciertas subclases de las composiciones probadas se desempeñan tan bien o mejor que el control en la prueba de lavabilidad (ver Tabla 6), mientras que otras composiciones, a menudo similares estructuralmente, se desempeñan pobremente en esta prueba (ver la Tabla 7).

65

El ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇, ácido octadeceno-1,18-dioico, o sus derivados éster usados para elaborar el surfactante aniónico provienen de la metátesis del aceite natural como se detalla completamente arriba. Las materias primas se convierten en subclases particulares de amidas, sulfonatos de imidazolina cuaternizados, alcoxilatos de ésteres grasos, óxidos de amina, betaínas, amidoamina sulfobetainas, sulfonatos de amidoamina cuaternizados, amidoamina monobetainas, óxidos de amidoamina monobetaina, amidoamina sulfobetainas obtenidas de aceite de palma o soja de metátesis cruzada o de la autometátesis de aceite de soja, amidoamina betaínas obtenidas de metátesis cruzada o de la autometátesis de aceite de soja, óxidos de amidoamina obtenidos a partir de metátesis cruzada de aceite de soja, y otras composiciones que son útiles como surfactantes no iónicos o anfóteros en limpiadores de superficies duras. Los procedimientos sintéticos generales para elaborar estas composiciones se proporcionan más abajo (Procedimientos generales A-L) y se resumen para cada composición particular preparada en la Tabla 2. Por ejemplo, el óxido de amina C₁₀-39 se elabora convenientemente mediante el uso de los Métodos E, G y D al hacer reaccionar el metil 9-dodecenoato con dimetilamina (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 limpiador de superficies duras puede incluir los componentes convencionales adicionales (mejoradores, tampones, etc.) señalados anteriormente.

Cualquiera de los limpiadores acuosos para superficies duras discutidos anteriormente puede contener los siguientes componentes:

20 Disolventes orgánicos

Un disolvente orgánico, preferentemente uno soluble en agua, puede incluirse en los limpiadores de superficies duras. Los disolventes preferidos incluyen alcoholes, glicoles, glicol éteres, ésteres de glicol éter, amidas, ésteres y similares. Los ejemplos incluyen alcoholes C₁-C₆, dioles C₁-C₆, glicol éteres C₃-C₂₄ y mezclas de estos. Los alcoholes adecuados incluyen, por ejemplo, metanol, etanol, 1-propanol, isopropanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, alcohol amílico y mezclas de estos. Los éteres de glicol adecuados incluyen, por ejemplo, etilenglicol n-butil éter, etilenglicol n-propil éter, propilenglicol metil éter, propilenglicol n-propil éter, propilenglicol terc-butil éter, propilenglicol n-butil éter, dietilenglicol éter -butil éter, dipropilenglicol metil éter y similares, y mezclas de estos. Los ésteres de glicol éter adecuados incluyen, por ejemplo, acetato de propilenglicol metil éter, acetato de propilenglicol n-butil éter y similares.

Otros disolventes orgánicos adecuados para usar en limpiadores de superficies duras son bien conocidos en la técnica y se han descrito, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos núms. 5,814,590, 6,284,723, 6,399,553, y 6,605,584, y en la de solicitud de patente de los Estados Unidos núm. 2010/0184855.

35 Surfactantes aniónicos

Los surfactantes aniónicos generalmente tienen un peso molecular inferior a 10.000 y comprenden uno o más grupos funcionales que muestran una carga aniónica neta cuando están en solución acuosa. Los surfactantes aniónicos adecuados incluyen sulfatos de alquilo grasos, sulfatos grasos de alquil éter, sulfonatos de parafina, sulfonatos de olefinas, sulfonatos de alquil arilo, sulfonatos de alquil éter, sulfonatos de ésteres grasos, sulfosuccinatos ésteres, fosfatos orgánicos, sulfatos de alquilo alcoxilados y similares.

Ejemplos adicionales de surfactantes aniónicos adecuados se describen en las patentes de Estados Unidos núms. 3,929,678, 5,929,022, 6,399,553, 6,489,285, 6,511,953, 6,949,498, y la solicitud de patente de los Estados Unidos núm. 2010/0184855.

Surfactantes no iónicos o anfóteros

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

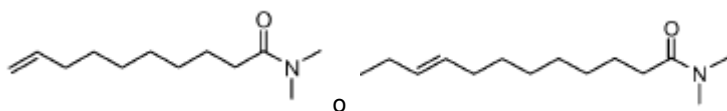
Los surfactantes anfóteros adecuados incluyen, por ejemplo, óxidos de aminas, betaínas, sulfobetainas y similares. Los ejemplos específicos incluyen óxido de cocoamidopropilamina, óxido de cetamina, óxido de lauramina, óxido de miristilamina, óxido de estearamina, alquil betaínas, cocobetainas y amidopropil betaínas (por ejemplo, lauril betaínas, cocoamidopropil betaínas, lauramidopropil betaínas) y combinaciones de estos.

Otros surfactantes no iónicos y anfóteros adecuados se describen en las patentes de los Estados Unidos núms. 5,814,590, 6,281,178, 6,284,723, 6,605,584, y 6,511,953.

En otro aspecto, la invención se refiere a desengrasantes basados en disolventes destinados principalmente para uso industrial. Estos desengrasantes comprenden un disolvente amida C₁₀ o C₁₂ derivado de un ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇ o su derivado éster derivados de la metátesis. Encontramos que los disolventes de amida son superiores a los

estándares comerciales cuando se usan puros o diluidos para eliminar suciedades grasosas. En una prueba de comparación, suciedad estándar (Gardner ASTM D4488-95 A5) se aplica a una baldosa blanca con un cepillo. Se aplica una gota de solvente de prueba a la baldosa y después de cada 10 segundos (muestras puras), o 30 segundos (diluidas), se aplica una segunda gota adyacente a la primera y así sucesivamente. Después de unos minutos, el goteo se detiene y la baldosa se enjuaga, se fotografía y se evalúa en cuanto a limpieza frente al control puro y en la formulación diluida. Muestras de prueba puras del solvente amida C₁₀ o C₁₂ derivada de un ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇ o su derivado éster, cuando se compara con Steposol™ M8-10, una mezcla de N,N-dimetilcapramida y N,N-dimetilcaprilamida (producto de Stepan), supera el control (ver Tabla 10). Las muestras diluidas que comprenden las amidas, un óxido de amina grasa y agua desionizada también superan a una muestra de control acuosa. Mientras tanto, una gran cantidad de otros materiales de prueba no coinciden con el rendimiento del control.

En un aspecto preferido, el disolvente amida C₁₀ o C₁₂ se deriva de un ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇ o sus derivados éster derivados de la metátesis. Las amidas adecuadas se preparan convenientemente calentando un metil éster graso C₁₀ o C₁₂ derivado de la metátesis con dimetilamina. Los ejemplos particularmente preferidos tienen la estructura:



El desengrasante a base de disolvente puede usarse puro (es decir, a plena potencia), o se puede diluir con agua. Las composiciones diluidas comprenden al menos 2 % en peso del desengrasante.

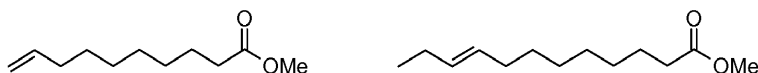
En un aspecto preferido, el desengrasante diluido comprende de 2 a 20 % en peso del disolvente amida C₁₀ o C₁₂, de 3 a 25 % en peso de un óxido de amina grasa y de 55 a 95 % en peso de agua.

El desengrasante puede incluir uno o más aditivos convencionales (coadyuvantes, tampones, agentes blanqueadores, surfactantes, cosolventes, etc.) como se describió anteriormente para los limpiadores acuosos para superficies duras.

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 de los Estados Unidos 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, equipado con un tubo de inmersión, agitador superior, serpentines internos de enfriamiento/calentamiento, sonda de temperatura, válvula de muestreo y 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).

5

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).

10

Ejemplo 1B. El procedimiento del Ejemplo 1A se sigue en generalmente con 1,73 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 (18 % en peso), dimetil 9-octadecenoato (2 % en peso) y metil 9-octadecenoato (2 % en peso).

15

Ejemplo 1C. El procedimiento del Ejemplo 1A se sigue generalmente 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).

20

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).

25

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, manta térmica y 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 (2000-160 µtorr). Después de eliminar los 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").

30

35

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.

40

45

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 coleccionar las fracciones. La destilación se realiza al vacío (13,3-16,0 mPa (100-120 µtorr)). Se usa una relación de reflujo de 1:3 para aislar el 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).

50

55

60

65

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

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

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



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.

Sulfonación de metil ésteres de ácidos grasos insaturados (UFAME): Procedimiento general A

Una muestra de éster graso insaturado (por ejemplo, metil éster del ácido 9-decilénico) se añade a cloruro de metileno en un reactor de sulfonación por lotes a pequeña escala equipado con un condensador de hielo seco y se mantiene a alrededor de 20 °C con un flujo preestablecido de 2 L/m de N₂. Se usa un disolvente adicional según sea necesario para reducir la viscosidad de la mezcla de reacción. El trióxido de azufre se evapora durante 30 min. mediante un recipiente de ignición a 140 °C y se burbujea a través del reactor en una relación molar de SO₃ con respecto a la funcionalidad de alqueno de aproximadamente 1:1. La tasa de adición de SO₃ se ajusta para mantener la temperatura de reacción en o por debajo de 35 °C. Cuando se completa la reacción, la mezcla se mantiene durante 5 minutos adicionales y el exceso de disolvente se elimina al vacío. El ácido se digiere después a 50 °C hasta que no quedan más β-sultonas. Se añade metanol (5 % en peso) al ácido y la solución se calienta a 65 °C durante 1 h. La acidez total se encuentra por titulación y el ácido se trata con una cantidad equimolar de 50 % de NaOHac. y se diluye con agua adicional para proporcionar el nivel de activos deseado. La hidrólisis de sultona se realiza calentando la solución a 85 °C mientras se mantiene el pH = 6 con cargas adicionales de 50 % de hidróxido de sodio ac.

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.

5

Cuaternización: Procedimiento General C

Las aminas terciarias se convierten en metil quats, betaínas o sulfobetaínas 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 epiclorhidrina para sulfobetaínas. 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 titulación de ácido perclórico.

10

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.

20

Síntesis de amida (incluyendo amidoaminas): Procedimiento General E

El éster metílico insaturado (monoéster C₁₀, C₁₂, o C₁₆ o diéster C₁₈) 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.

25

30

Esterificación para hacer etoxilatos (eFAME): Procedimiento General F

Un ácido carboxílico adecuado se combina con un poli(etilenglicol) monometil éter (0,8-2,5 eq.), un catalizador ácido (por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido p-toluensulfónico o similares) y opcionalmente un disolvente (por ejemplo, tolueno, xileno u otros hidrocarburos capaces de formar un azeótropo de agua). La mezcla se calienta a 120 °C a 180 °C al vacío, se rocía con nitrógeno o manta de nitrógeno y se recoge el agua liberada. La reacción continúa hasta que se alcanza el valor ácido deseado.

35

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.

45

Síntesis de imidazolina: Procedimiento General H

Metil 9-decenoato o metil 9-dodecenoato se combina con dietilentriamina (DETA), 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. La mezcla se calienta con agitación a una temperatura en el intervalo de 140 °C y 200 °C en un vacío leve que evita o minimiza la evaporación de DETA a partir de la mezcla de reacción. La reacción continúa hasta que el análisis (espectroscopía ¹H NMR 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.

50

55

Sulfitación de olefinas: Procedimiento general J

Un agente de sulfitación (sulfito de sodio, bisulfito de sodio, metabisulfito de sodio o similares) 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 iniciadores de radicales libres). La mezcla se calienta a 50 °C-100 °C durante 3-15 h hasta que la sulfitación se completa razonablemente.

60

65

Preparación de Estóridos: Procedimiento General K

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.

5

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 SO₃ con respecto a la funcionalidad de alqueno de aproximadamente 1:1. La tasa de adición de SO₃ se ajusta para mantener la temperatura de reacción a o por debajo de 35 °C. 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} ¹H RMN para determinar la hidrólisis completa.

15

Hidrólisis del éster al ácido graso: Procedimiento general L

El procedimiento usado para preparar el ácido graso C10-36 como se describe en detalle a continuación se usa generalmente.

20

Las Tablas 2A y 2B resumen los procedimientos generales usados para preparar las composiciones siguientes:

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabla 2A. Métodos generales usados para sintetizar las composiciones

Composición	Métodos	Composición	Métodos	Composición	Métodos	Composición	Métodos
C10-0	alimentación	C10-30	F, J	C12-19	E, C, J	C12-42	E, J
C10-1	A	C10-32*	K	C12-20	E, D	C12-43	K
C10-6	B	C10-33*	K	C12-21	E, D, J	C12-44	K
C10-8	F	C10-34	K	C12-22	E, C	C12-46	E, G, C
C10-9	F	C10-35	K	C12-23*	E, C, J	C12-47	F
C10-10	F, J	C10-37	E, J	C12-24*	E, C	C12-48	F
C10-11*	F	C10-38	E, G	C12-25*	E	C12-49	F
C10-14	H, C, J	C10-39	E, G, D	C12-26	E, G	C16-0	alimentación
C10-17*	E	C10-41	E, G, C	C12-28	E, G, D	C16-1	A
C10-19*	E, C, J	C10-43*	E, G, C	C12-29	E, J	C16-4	B
C10-20	E, D	C12-0	alimentación	C12-31	E	C16-6	B
C10-21	E, D, J	C12-1	A1	C12-32	F, J	C16-8	F
C10-22	E, C	C12-4	B	C12-33	F, J	C16-9	E
C10-23	E, C, J	C12-6	B	C12-34	K	C16-11	E, J
C10-24*	E, C	C12-8	F	C12-35	K	C16-12	E, D, J
C10-25*	E	C12-9	F	C12-36	K	C16-13	E, C
C10-26	E, J	C12-10	F, J	C12-37	K	C16-15	E, G
C10-27	E	C12-11	F	C12-39	L	C16-16	E, G, C
C10-29	F, J	C12-14*	H, C, J	C12-40	E, G, C		

Métodos: A: sulfonación UFAME; B: transesterificación con alcanolamina; C: cuaternización a metilquat, betaina o sulfobetaina; D: oxidación de amina a óxido de amina; E: amida a partir de éster insaturado y amina primaria o secundaria; F: metil éster de ácido graso etoxilado a partir de ácido graso insaturado; G: amina a partir de amida por reducción; H: preparación de imidazolina a partir de éster insaturado + DETA; J: sulfitación de olefinas; K: preparación de estóridos; L: hidrólisis del éster al ácido graso o sal.

* Más abajo en la presente descripción se incluye un procedimiento detallado para sintetizar esta composición.

Tabla 2B. Métodos generales usados para sintetizar las composiciones

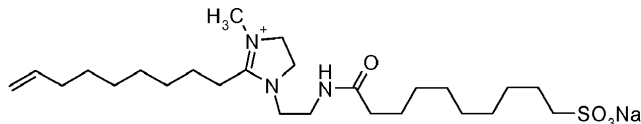
Composición	Métodos	Composición	Métodos	Composición	Métodos	Composición	Métodos
C18-1	A	C18-31	E, C	Mezcla-61	F, J	UTG-7	B, C
Mezcla-2	B	Mezcla-31	E, C	C18-63	K	UTG-9	B
Mezcla-3	B	C18-32	E, C	C18-64	K	UTG-11	E, C
Mezcla-5	B	Mezcla-32	E, C	C18-68	E, J	UTG-12	E, D
C18-9	B	C18-33	E, C, J	Mezcla-70	E	UTG-15	E
Mezcla-9	B	C18-35	E, C, D	Mezcla-73	E, D	UTG-16	E
Mezcla-11	B	Mezcla-35	E, C, D	Mezcla-78	E		
Mezcla-13	B	C18-36	E, C	PMTG-6	E, C		
Mezcla-15	B	Mezcla-36	E, C	PMTG-11	E, C		
Mezcla-17	F	C18-37	E, C, D	PMTG-12	E, D		
Mezcla-18	F	Mezcla-37	E, C, D	PUTG-6	E, C		
Mezcla-20	F	C18-38	E, C	PUTG-11	E, C		
Mezcla-23	H, C, J	Mezcla-38	E, C	PUTG-12	E, D		
C18-28	E, C, J	Mezcla-42	E	MTG-6	E, C		
C18-29	E, D	Mezcla-46	E, D	MTG-11	E, C		
Mezcla-29	E, D	Mezcla-48	E, C	MTG-12	E, D		
C18-30	E, D, J	Mezcla-59	E	UTG-6	E, C		

Métodos: A: sulfonación UFAME; B: transesterificación con alcanolamina; C: cuaternización a metilquat, betaina o sulfobetaina; D: oxidación de amina a óxido de amina; E: amida a partir de éster insaturado y amina primaria o secundaria; F: metil éster de ácido graso etoxilado a partir de ácido graso insaturado; G: amina a partir de amida por reducción; H: preparación de imidazolina a partir de éster insaturado + DETA; J: sulfitación de olefinas; K: preparación de estóicos; L: hidrólisis del éster al ácido graso o sal.

GPC) es de 97 %. La muestra se separa para eliminar el tolueno. El tolueno residual se elimina por agitación a 150 °C al vacío (0,13-0,67 kPa (1-5 mm Hg)) con un poco rociado de nitrógeno.

C10-14: Sulfonato quat DETA C10

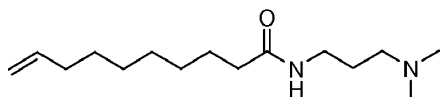
5



10

C10-17: Amida DMAPA C10

15



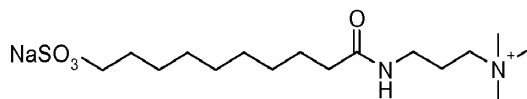
20

Un matraz de fondo redondo se carga con éster metílico C10-0 (500 g), DMAPA (331 g) y solución de metóxido de sodio/MeOH (0,5 % en peso de metóxido de sodio en base a la cantidad de éster metílico). El contenido se calienta lentamente a 140 °C y se mantiene durante 6 h. La mezcla de reacción se destila al vacío (110 °C a 150 °C). Después de enfriar a temperatura ambiente, se analiza el producto, C10-17. Valor de amina: 224,1 mg KOH/g; valor de yodo: 102,6 g I₂/100 g muestra; aminas titulables: 99,94 %. ¹H NMR (CDCl₃), δ (ppm): 5,75 (CH₂=CH-); 4,9 (CH₂=CH-); 3,3 (-C(O)-NH-CH₂-); 2,15 (-N(CH₃)₂).

25

C10-19: Sulfonato Quat DMAPA C10

30



35

Un matraz equipado con condensador y entrada de nitrógeno se carga con amidoamina C10-17 (151,3 g). Después de calentar a 80 °C, se añade gota a gota sulfato de dimetilo (68,38 g). La temperatura se eleva a 85 °C y la mezcla se agita durante 2 h. Se añade alcohol isopropílico (23,45 g) y la mezcla se agita durante 1 h. El producto, C10-18, se analiza: IPA: 7,72 % en peso; pH: 8,41 (1 % en 9:1 IPA/agua); valor de yodo: 56,8; amina terciaria: 0,020 meq/g; humedad: 1,7 % en peso; activos cuaternarios: 91,2 % en peso.

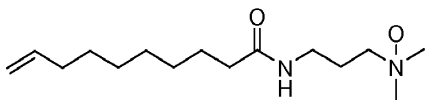
40

Metil quat C10-18 (98,30 g) y agua (216,3 g) se cargaron en un matraz de fondo redondo equipado con barra de agitación, condensador y termopar. La mezcla se calienta a 80 °C hasta que sea homogénea. Se agrega metabisulfito de sodio (Na₂S₂O₅; 23,49 g, 1,03 eq. NaHSO₃) y la mezcla se mantiene a 80 °C durante la noche. ¹H NMR (D₂O) muestra ~50 % de conversión al producto sulfitado. La mezcla se mantiene a 80 °C durante 48 h y después se vuelve a analizar; no hay cambios significativos. Se burbujea dióxido de azufre a través de la mezcla, la que se mantiene después a 80 °C durante la noche, pero aún no hay cambios significativos en el espectro de NMR. La reacción se agitó a temperatura ambiente todo el fin de semana. El pH se ajusta a 6,6 y la mezcla se calienta a 80 °C durante la noche. El análisis de NMR muestra que los picos de olefinas han disminuido. El pH se reduce a 3 y se ajusta con sosa cáustica a 7. Después de calentar durante otras 24 h, el análisis de NMR no muestra más cambios, con ~4-5 % de olefina restante. Se añade metabisulfito de sodio adicional (0,91 g, 0,04 eq. NaHSO₃) y la mezcla de reacción se calienta durante la noche. El espectro de ¹H NMR indica la conversión completa al sulfonato quat deseado, C10-19. El análisis muestra: humedad: 60,1%; Na₂SO₄: 1,93%.

50

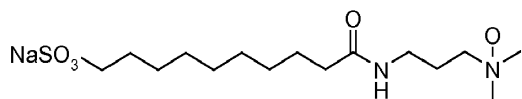
C10-20: DMAPA AO C10

55



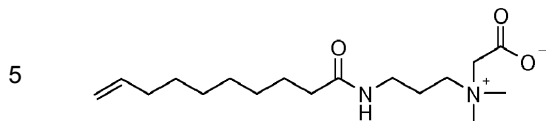
60

C10-21: Sulfonato DMAPA AO C10

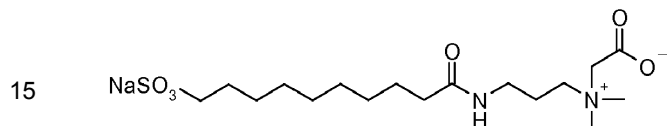


65

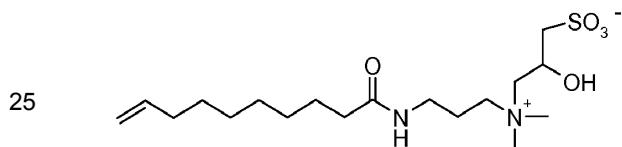
C10-22: Betaína DMAPA C10



10 C10-23: Sulfonato de betaína DMAPA C10

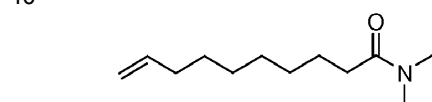


20 C10-24: Sulfobetaina DMAPA C10



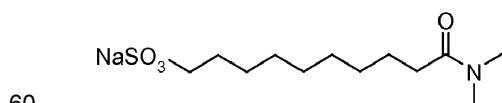
30 El procedimiento usado para elaborar la sulfobetaina C10-43 (ver más abajo) generalmente se sigue con amidoamina C10-17 (60 g), metabisulfito de sodio (25,6 g), agua (114 g), 50 % de NaOH ac. (dos porciones de 0,3-g) y epíclorohidrina (24,4 g). La reacción continúa a 75 °C durante 3 h y el pH (dilución acuosa al 10 %) se mantiene entre 8,2 y 8,9. Después de 3 h, la mezcla se enfría a temperatura ambiente durante la noche. La mezcla se recalienta a 75 °C. Después de 1 h, el pH cayó a 8,1 y se incrementó con NaOH al 50 % (0,3 g). La reacción continúa durante 1 h. La reacción se considera completa cuando el nivel de NaCl se estabiliza en 6,55 %. La mezcla se enfría a temperatura ambiente y el pH se ajusta a 6,95 con H₂SO₄ al 50 %. El producto de sulfobetaina, C10-24, se analiza: NaCl: 6,55 % en peso; sólidos: 51,8 %; activos de sulfobetaina (por sólidos-NaCl): 45,25 %. El análisis de ¹H NMR de una alícuota seca de la mezcla de productos apoya la estructura propuesta.

40 C10-25: Amida DMA C10



50 Un matraz de fondo redondo se carga con materia prima de éster metílico C10-0 (235 g) y la mezcla se desgasifica con nitrógeno. Se añade metóxido de sodio (5 g de solución al 30 % en metanol) con una jeringa y la mezcla se agita durante 5 min. La dimetilamina (67 g) se agrega lentamente a través del tubo de inmersión debajo de la superficie. Después de la adición, la mezcla se calienta a 60 °C y se mantiene durante la noche. La amida, C10-25, se recupera mediante destilación al vacío (120 °C, 2,67 kPa (20 mm Hg)). Rendimiento: 241,2 g (96,3 %). valor de yodo = 128,9 g I₂/100 g muestra. ¹H NMR (CDCl₃), δ (ppm) = 5,8 (CH₂=CH-); 4,9 (CH₂=CH-); 2,8-3,0 (-C(O)-N(CH₃)₂); 2,25 (-CH₂-C(O)-). Contenido de éster (por ¹H NMR): 0,54 %.

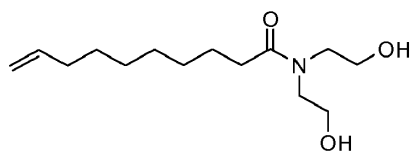
55 C10-26: Sulfonato de DMA C10



65 C10-27: Amida DEA C10

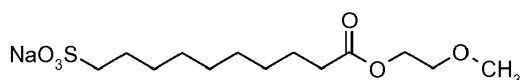
65

5



C10-29: Sulfonato eFAME C10

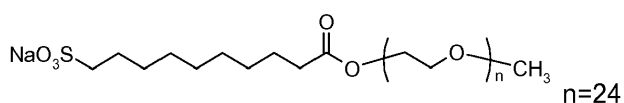
10



15

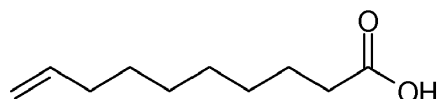
C10-30: Sulfonato eFAME 24EO C10

20



C10-36: Ácido graso C10

25



30

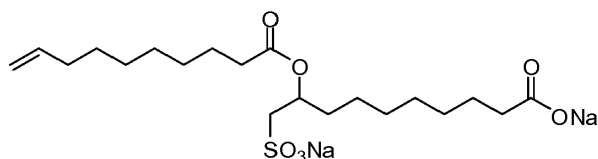
El éster metílico C10-0 (390,2 g) se carga en un matraz de fondo redondo equipado con un agitador elevado, y el contenido se calienta a 70 °C. Se añade hidróxido de potasio (solución al 16 % en glicerina, 523 g). La mezcla se calienta a 100 °C y se añaden gránulos de KOH adicionales (35,10 g). Después 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.

35

40

C10-32: SLA UFA C10

45



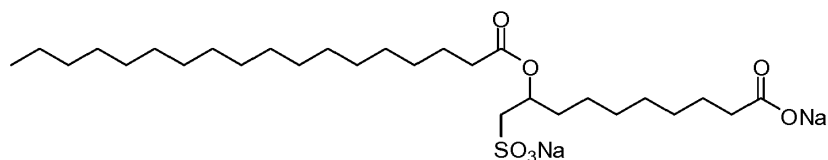
50

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 SO₃ se ajusta para mantener la temperatura de reacción a o por debajo de 35 °C. 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 ¹H RMN respalda la composición propuesta para el sulfato de sodio C10-32. Resultados Analíticos: pH: 5,25 (como es); humedad: 51,6 % en peso; sulfato de sodio: 0,51 % en peso; materia no sulfonada: 0,79 % en peso.

55

C10-33: SLA UFA C10 FA C18 (80:20)

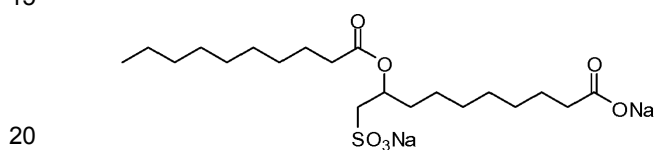
60



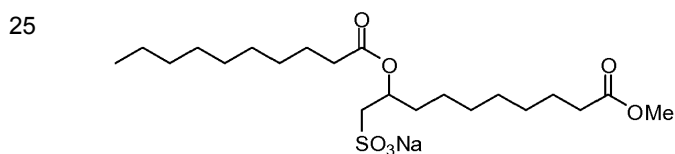
65

En un reactor discontinuo mantenido a 15 °C bajo un flujo de nitrógeno (2 L/min), una mezcla 80/20 (peso/peso) de metil 9-decenoato (C10-0) y ácido esteárico (115,3 g, 0,542 mol) de insaturación se añade a cloruro de metileno (300 ml). El trióxido de azufre (45,5 g, 0,569 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 SO₃ se ajusta para mantener la temperatura de reacción a o por debajo de 25 °C. 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 1,5 h a 50 °C. El producto ácido se neutraliza mediante el uso de agua (161,5 g) y NaOH ac. al 50 % (42,9 g). La hidrólisis se lleva a cabo a 85 °C. A lo largo de la hidrólisis, una mezcla de dos fases está presente. La mezcla se enfría a temperatura ambiente y cada fase se analiza mediante ¹H NMR. El producto se deja concentrar al aire libre durante 2 días. La pasta resultante se calienta a 75 °C, se homogeneiza por agitación y se enfría a temperatura ambiente. El análisis del sulfato-estólido muestra: pH: 7,89 (1 % en 9:1 IPA/agua); humedad: 23,7 % en peso; sulfato inorgánico: 0,94 % en peso; materia no sulfonada: 10,5 % en peso. El análisis por ¹H NMR respalda la composición propuesta.

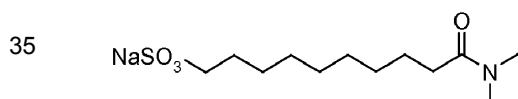
15 C10-34: SLA UFA C10 FA C10(80:20)



25 C10-35: SLA UME C10 FA C10 (60:40)



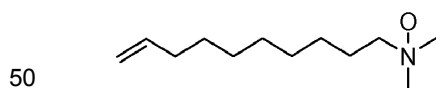
35 C10-37: Sulfonato DMA C10 (#2)



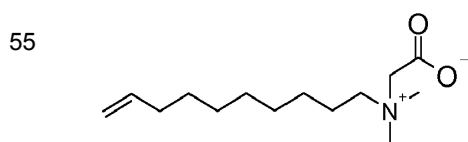
45 C10-38: Amina C10



55 C10-39: Óxido de amina C10



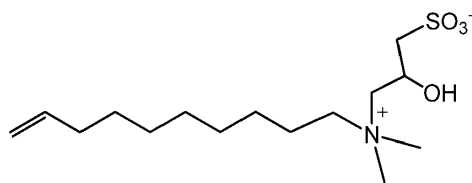
65 C10-41: Betaína C10



75 C10-43: Amina sulfobetaina C10

80

5



10

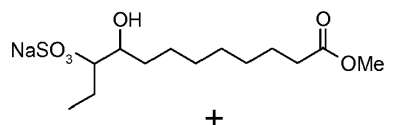
Un matraz equipado con entrada de nitrógeno se carga con metabisulfito de sodio (50 g) y agua (197 g) y la mezcla se calienta a 40 °C. Se añade hidróxido de sodio acuoso (0,6 g de solución al 50 %). Después de agitar la mezcla durante 5 minutos, se añade gota a gota epíclorhidrina (47,7 g) durante 1 hora y la reacción pierde calor hasta 70 °C. La mezcla se agita a 70 °C durante otras 0,5 h. Se añade más solución de NaOH ac. (0,6 g) y la mezcla se agita brevemente. Se añade amina C10-38 (90 g) y la temperatura aumenta hasta 90 °C. Después de 1 h, la temperatura aumenta a 95 °C y se mantiene a 90-95 °C durante 11,5 h. El pH se mantiene entre 8,3 y 8,7 con un 50 % de cargas de NaOH (ac) (2 x 1 g y 1 x 0,75 g). La reacción se considera completa cuando el nivel de NaCl se estabiliza a 7,60 %. La mezcla se enfría para obtener C10-43 en forma de una solución transparente (369,7 g). El análisis muestra: pH: 7,53 (10 % como está en agua DI); NaCl: 7,82 % en peso; humedad: 48,8 % en peso. El análisis ¹H NMR apoya la estructura propuesta (multiplete en -4,7 para el protón metino), CH-OH).

15

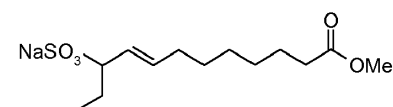
20

C12-1: Sulfonato C12

25

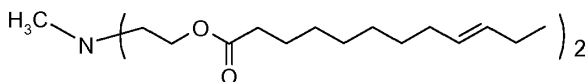


30



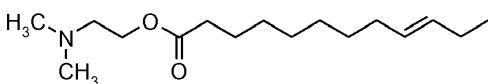
C12-4: Éster MDEA C12

35



40

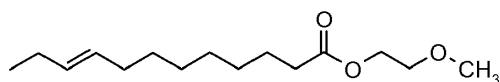
C12-6: Éster DMEA C12



45

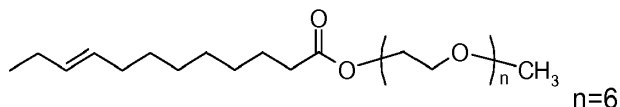
C12-8: eFAME C10

50



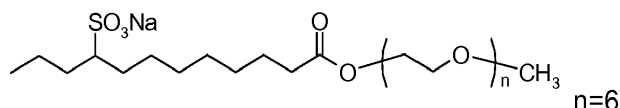
C12-9: eFAME 6EO C12

55



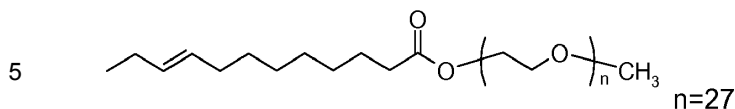
60

C12-10: Sulfonato eFAME 6EO C12



65

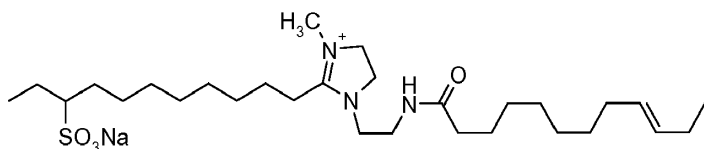
C12-11: eFAME 27EO C12



C12-14: Sulfonato quat DETA C12

10

15



20

25

Se cargan metil 9-dodecenoato ("C12-0," 273,3 g), DABCO (0,3450 g) y DETA (66,48 g) en un matraz de fondo redondo y la mezcla líquida se rocía con nitrógeno (175 mL/min). La mezcla se calienta de 100 °C a 170 °C durante 2 h a presión atmosférica. Después de 4,5 horas a 170 °C, se aplica un vacío (12 kPa (90 mm Hg)) y la mezcla se calienta durante 6 horas más. El destilado resultante (44,3 g) incluye aproximadamente 2 g de DETA. Se agrega DETA adicional (2 g) al reactor y el calentamiento continúa a 170 °C durante 5 h a 53,3 kPa (400 mm Hg). La temperatura se eleva a 200 °C a vacío mejorado (6,67 kPa (50 mm Hg)). Después de 4 h, no hay destilado. Se añade ácido p-toluensulfónico (para inducir el cierre del anillo a la imidazolina, C12-12) y la mezcla se recalienta (200 °C, 6,67 kPa (50 mm Hg)) durante 22 h. El análisis por titulación muestra que el cierre del anillo es de 81 %.

30

Un matraz equipado con condensador, entrada de nitrógeno, termopar y puerto para un matraz de adición se carga con imidazolina C12-12 (212,1 g). El contenido se calienta a 80 °C y se añade DMS (59,3 g) a través del matraz de adición con un valor de título de ácido perclórico (PAT) objetivo de 0,065. La temperatura se eleva después hasta 85 °C y la agitación es continuada durante 1 h. Se extrae una muestra y se titula para PAT (encontrado: 0,045). Se añade alcohol isopropílico (30,4 g) y la mezcla se agita durante 1 h. El producto es quat DETA C12-13.

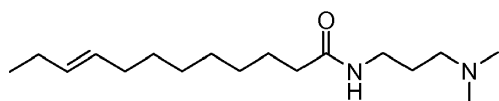
35

40

El quat DETA C12 (C12-13, 126,1 g), IPA (126,1 g) y t-butilperoxibenzoato (2,5 g) se cargan en un frasco de fondo redondo. La mezcla se calienta a 75 °C. Una solución de metabisulfito de sodio (37,5 g), sulfito de sodio (7,2 g), agua desionizada (190,0 g) y t-butilperoxibenzoato (1,2 g) se carga en un embudo de adición y después se añade gota a gota a la mezcla de reacción, que se mantiene a 75 °C durante 16 h. IPA se elimina mediante evaporación rotatoria. El espectro de ¹H NMR sugiere una conversión de 75 %. El contenido de humedad se ajusta al -50 % mediante la adición de agua. (Nota: la estructura indicada anteriormente sugiere la sulfonación en un solo sitio, pero el experto en la técnica aprecia que al menos parte del producto es el resultado de la sulfonación en ambos enlaces dobles carbono-carbono).

C12-17: Amida DMAPA C12

45



50

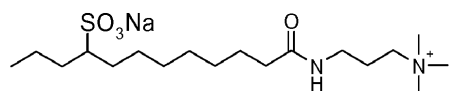
55

Un matraz de fondo redondo se carga con metil 9-dodecenoato ("C12-0," 670 g). La mezcla se agita mecánicamente y se añade DMAPA (387 g). Se coloca una trampa Dean-Stark en el reactor y se añade metóxido de sodio (solución al 30 % en peso, 11,2 g). La temperatura se eleva a 130 °C durante 1,5 h y el metanol se recoge. Después de recuperar 100 g de destilado, la temperatura se eleva a 140 °C y se mantiene durante 3 h. ¹H NMR muestra la reacción completa. La mezcla se enfría hasta temperatura ambiente durante la noche. La mezcla se calienta a 110 °C y se recupera el DMAPA al vacío. La temperatura se eleva lentamente a 150 °C durante 1,5 h y se mantiene a 150 °C durante 1 h. El producto, amidoamina C12-17, se enfría hasta temperatura ambiente. Valor de amina: 202,1 mg KOH/g; valor de yodo: 89,5 g I₂/100 g muestra; DMAPA libre: 0,43 %; aminas titulables; 100,3 %. ¹H NMR (CDCl₃), δ: 5,4 (-CH=CH-); 3,3 (-C(O)-NH-CH₂-); 2,2 (-N(CH₃)₂).

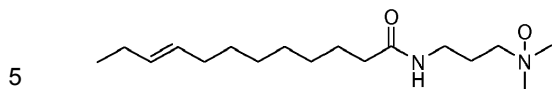
C12-19: Sulfonato quat DMAPA C12

60

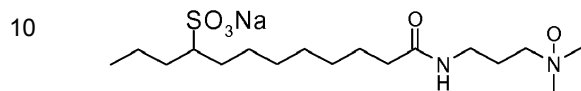
65



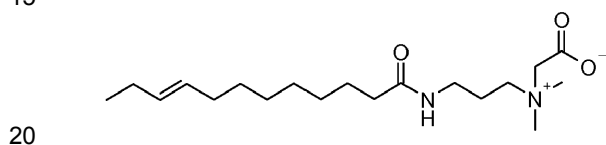
C12-20: DMAPA AO C12



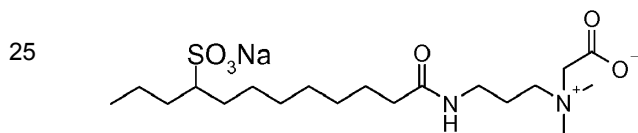
C12-21: Sulfonato DMAPA AO C12



C12-22: Betaína DMAPA C12



C12-23: Sulfonato de betaína DMAPA C12



30

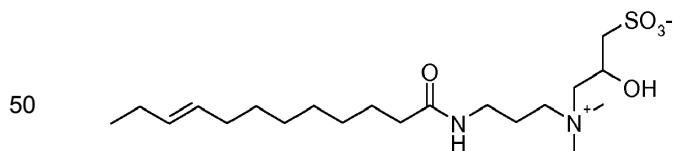
Un matraz de fondo redondo se carga con amidoamina C12-17 (210 g) y agua (400 g). Se añade monocloroacetato de sodio (89 g) y la mezcla se calienta a 80 °C. El pH se mantiene entre 8 y 10 con NaOH ac. al 50 % (midiendo el pH como una solución al 10 % en agua usando tiras de pH). La temperatura se aumenta a 100 °C y se mantiene durante 4 h. La mezcla se enfría hasta temperatura ambiente durante la noche. Se agrega agua (100 g) para diluir la mezcla, que se recalienta a 100 °C durante 4 h. La titulación de cloruro muestra un 5,55 % de NaCl (esperado 5,62 %). El producto, betaína C12-22, se enfría y analiza: humedad: 62,13 %; NaCl: 5,66 %; amina libre: 2,28 %. ¹H NMR (*d*₄-MeOH), δ : 5,4(-CH=CH-); 3,8 (-C(O)-CH₂-N⁺(CH₃)₂-); 3,2 (-C(O)-CH₂-N⁺(CH₃)₂-).

35

Betaína C12-22 (284,6 g) se combina con agua y sulfito de sodio (33 mg). Se burbujea aire a través de la solución a 0,5 ml/min. Con agitación a temperatura ambiente, se añaden porciones de metabisulfito de sodio (5,99 g) cada hora durante 4 h y la solución resultante se agita durante la noche. ¹H NMR indica 74 % de conversión. Se añade metabisulfito de sodio adicional (2,39 g) y la reacción se agita durante la noche. ¹H NMR muestra 77 % de conversión. El producto, sulfonato C12-23, se analiza: humedad: 77,2 %; Na₂SO₄: 1,6 %; bisulfito libre: 10 mg/L.

40

C12-24: Sulfobetaina DMAPA C12



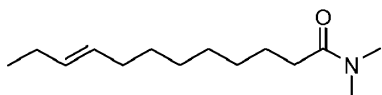
55

El procedimiento usado para obtener la sulfobetaina C10-24 generalmente se sigue con amidoamina C12-17 (105 g), metabisulfito de sodio (39,6 g), agua (190 g), NaOH ac. 50 % (dos porciones de 0,6-g) y epíclorohidrina (37,8 g). La reacción continúa a 80 °C durante 3,5 h, y el pH (dilución acuosa al 10 %) se mantiene entre 8,2 y 8,6. Después de 3,5 h, la mezcla se enfría a temperatura ambiente durante la noche. La mezcla se recalienta a 80 °C. Después de 2 h, el pH es 8,5 y el nivel de NaCl es 6,36 %. La reacción se considera completa. La mezcla se enfría a temperatura ambiente y el pH se ajusta a 7,6 con H₂SO₄ al 50 %. El producto sulfobetaina, C12-24, se analiza: NaCl: 6,34 % en peso; humedad: 49,7 %; sólidos: 50,4 %; activos de sulfobetaina (por sólidos-NaCl): 44,0 %. El análisis ¹H NMR de una alícuota seca de la mezcla del producto apoya la estructura propuesta.

60

C12-25: Amida DMA C12

65



5

10

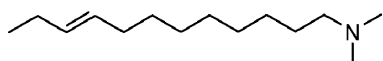
15

20

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 (-101 kPa (-30" Hg)) y después se añade lentamente dimetilamina ("DMA", 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 a temperatura ambiente y se interrumpe la adición de DMA. 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 ¹H NMR indica > 98 % de conversión. La mezcla se enfría a 75 °C y se aplica vacío total para separar el metanol y el exceso de DMA. El catalizador se apaga 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 se recupera mediante destilación al vacío a 120 °C. La fracción amida se coloca a vacío total a 135 °C hasta que el contenido de éster se encuentra por debajo de 1 %. Contenido final de éster: 0,7 %. Rendimiento: 875 g (91,9 %).

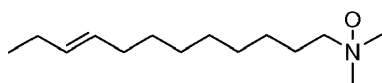
C12-26: Amina C12

25



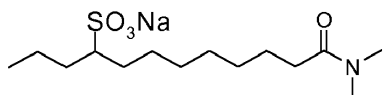
C12-28: Óxido de amina C12

30



35

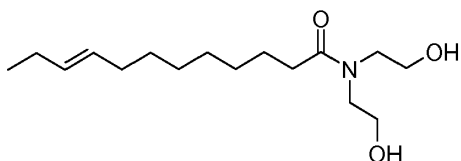
C12-29: Sulfonato de amida DMA eC12



40

C12-31: Amida DEA C12

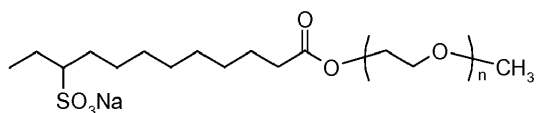
45



50

C12-32: Sulfonato eFAME 27EO C12

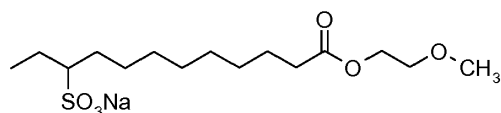
55



n=27

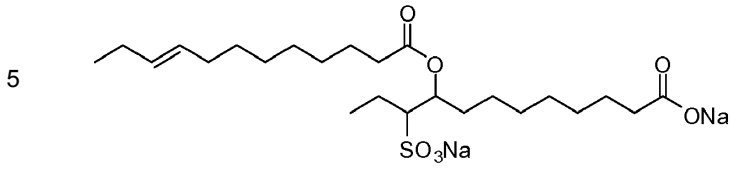
C12-33: Sulfonato eFAME C12

60

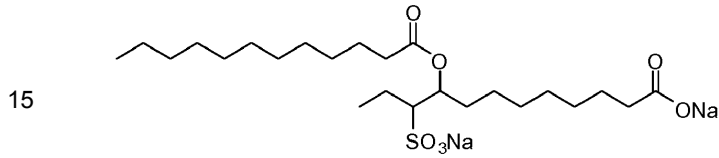


65

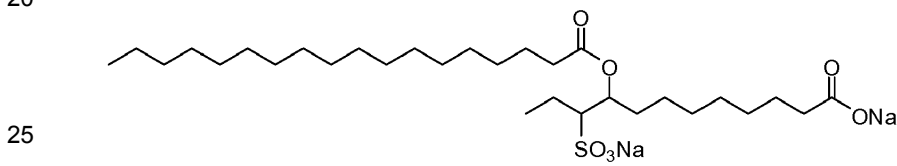
C12-34: SLA UFA C12



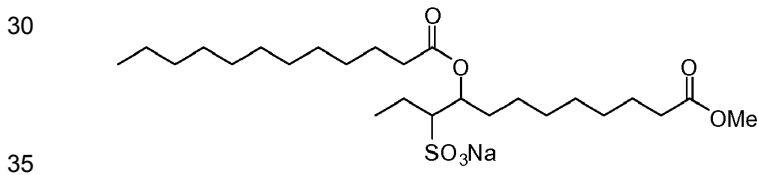
10 C12-35: SLA UFA C12 FA C12 (80:20)



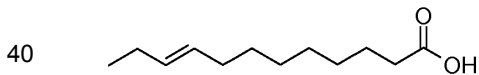
20 C12-36: SLA UFA C12 FA C18 (80:20)



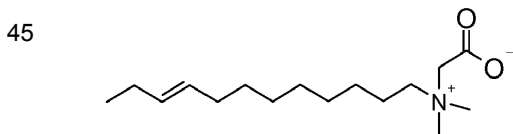
30 C12-37: SLA UME C12 FA C12 (60:40)



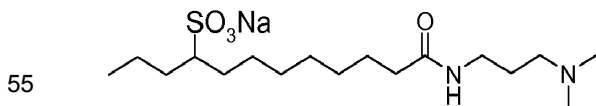
40 C12-39: Ácido graso C12



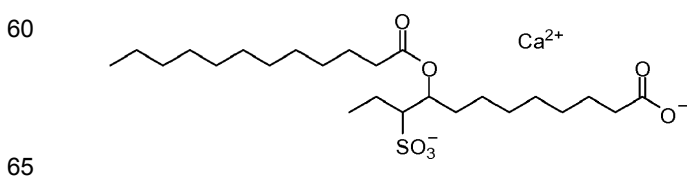
45 C12-40: Betaina C12



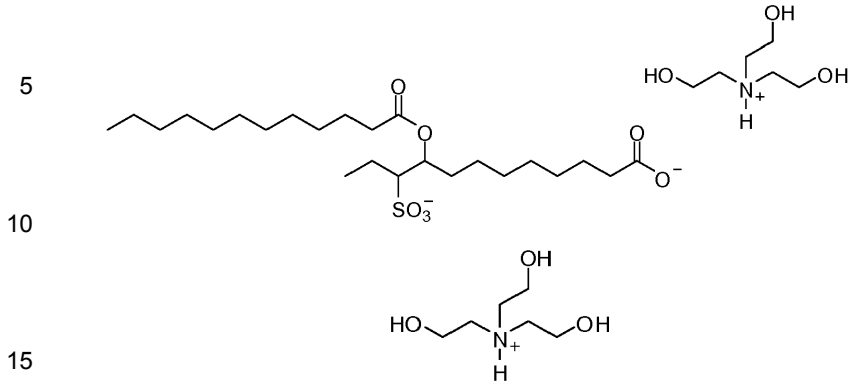
55 C12-42: Sulfonato DMAPA C12



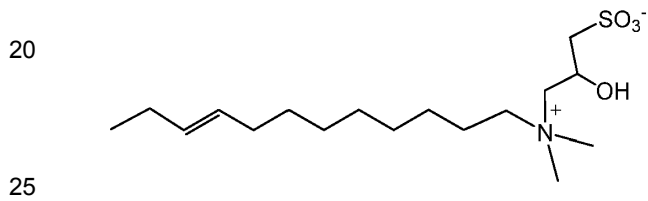
60 C12-43: SLA UFA C12 FA C12 (80:20), Sal de Ca



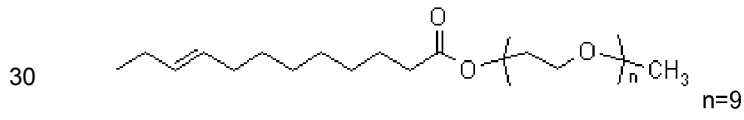
C12-44: SLA UFA C12 FA C12 (80:20), Sal de TEA



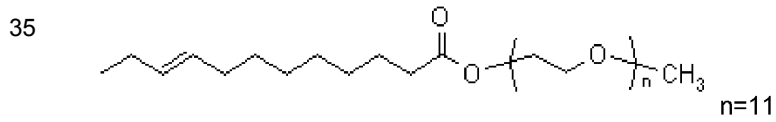
C12-46: Sulfobetaina C12



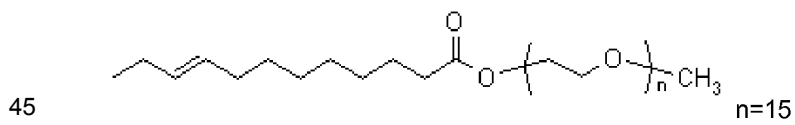
C12-47: eFAME 9EO C12



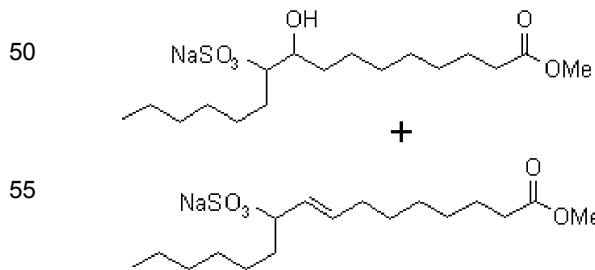
C12-48: eFAME 11EO C12



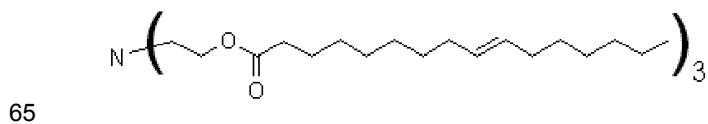
C12-49: eFAME 15EO C12



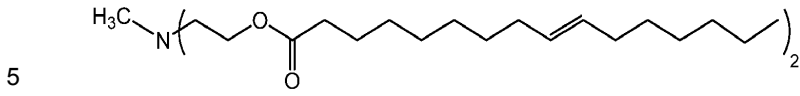
C16-1: Sulfonato C16



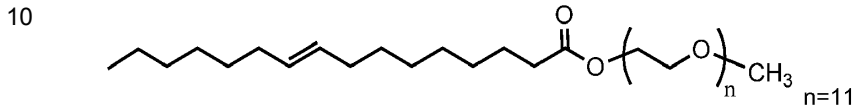
C16-4: Éster de TEA C16



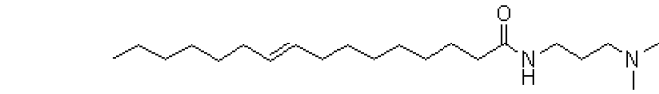
C16-6: Éster MDEA C16



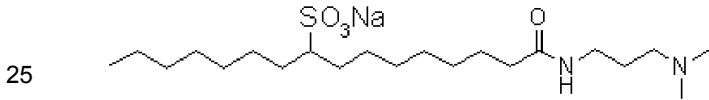
C16-8: eFAME 11EO C16



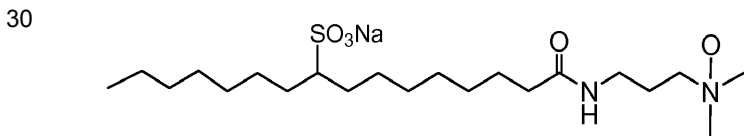
C16-9: Amida DMAPA C16



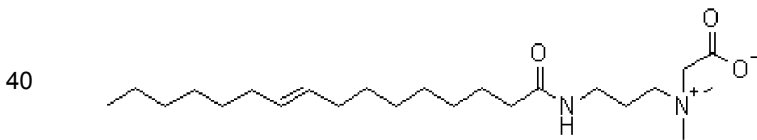
C16-11: Sulfonato DMAPA C16



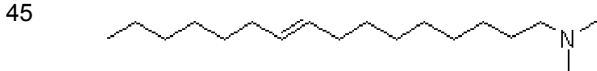
C16-12: Sulfonato DMAPA AO C16



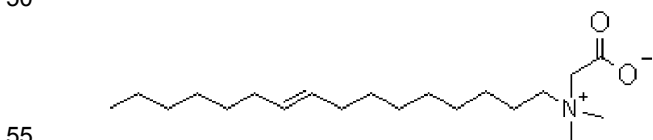
C16-13: Betaína DMAPA C16



C16-15: Amina C16

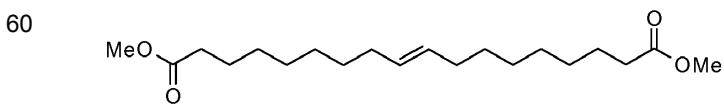


C16-16: Betaína C16



Síntesis de la materia prima:

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



50

Ocho muestras de metil 9-dodecanoato (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-dodecanoato (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".

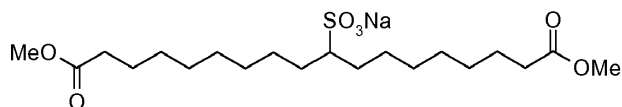
Tabla 3. Autometátesis de metil 9-dodecanoato

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

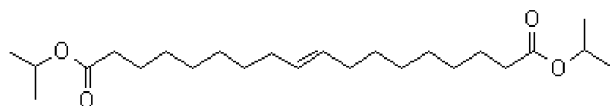
* ppm mol de catalizador/mol metil 9-dodecanoato

Los compuestos probados basados en materia prima C₁₈ tienen las estructuras siguientes:

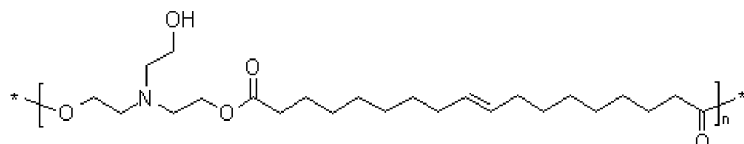
C18-1: Sulfonato C18



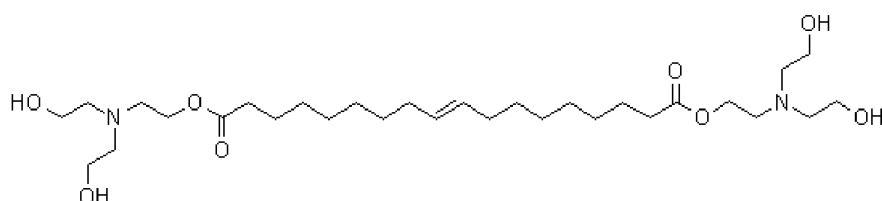
Mezcla-2: Éster diIPA C18 (*trans*/*cis*- 80:20)



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



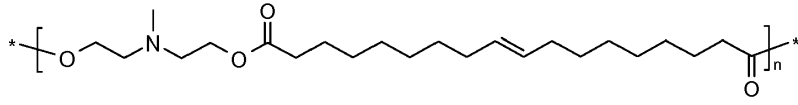
Mezcla-5: Éster TEA C18 (1:1 Mezcla (80:20 *trans*-/*cis*-))



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

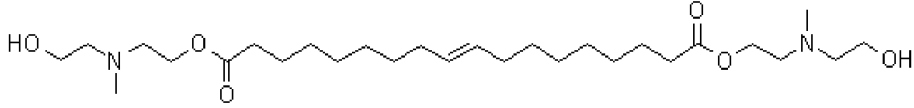
Mezcla-9: Éster MDEA C18 (2:1 Mezcla (80:20 *trans*-/*cis*-))

5



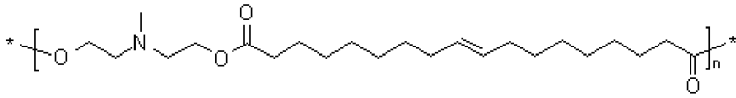
Mezcla-11: Éster MDEA C18 (1:1) Mezcla (80:20 *trans-cis*-)

10

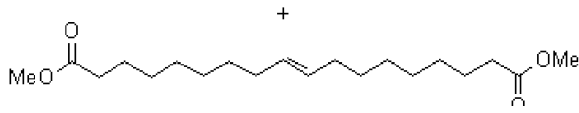


Mezcla-13: Éster MDEA C18 (3:1) Mezcla (80:20 *trans-cis*-)

15



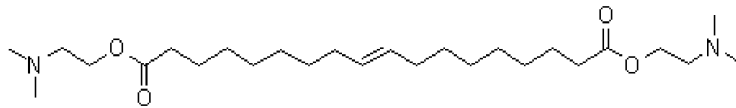
20



25

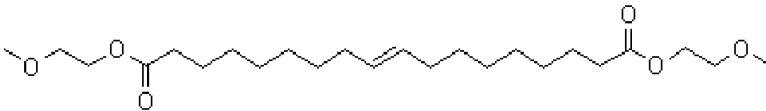
Mezcla-15: Éster diDMEA C18 (*trans/cis* 80:20)

30



Mezcla-17: eFAME C18 (80:20 *trans-cis*-)

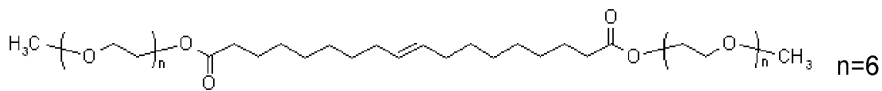
35



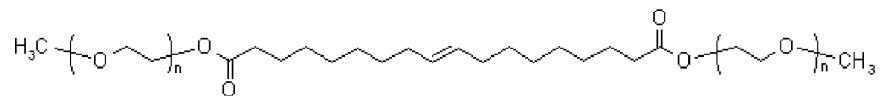
40

Mezcla-18: eFAME C18 (80:20 *trans-cis*-)

45



50

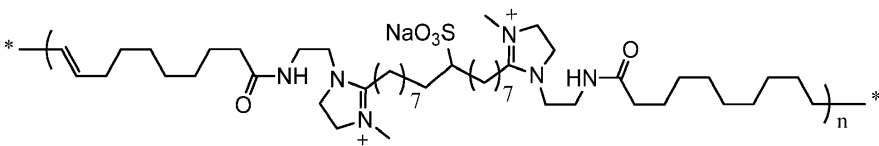


n=24

55

Mezcla-23: Sulfonato diQuat diDETA C18

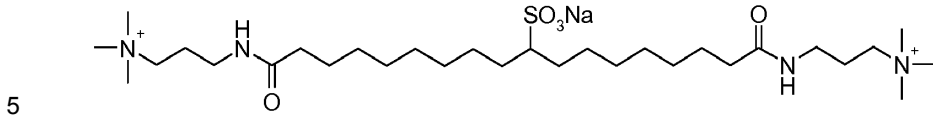
60



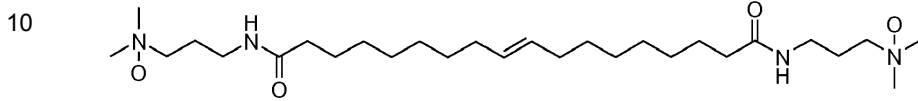
65

C18-28: Sulfonato diQuat DiDMAPA C18

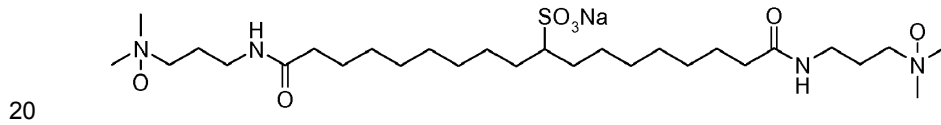
ES 2 718 613 T3



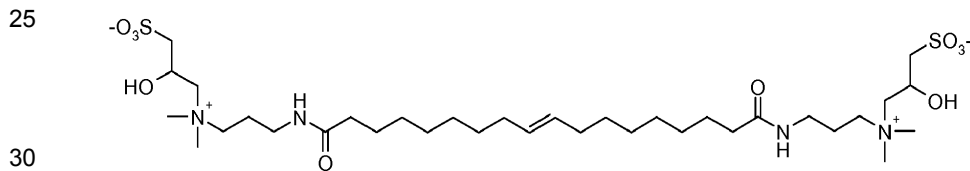
C18-29: DiDMAPA DiAO C18 (100 % *trans*)
 Mezcla-29: DiDMAPA DiAO C18 (*trans/cis* 80:20)



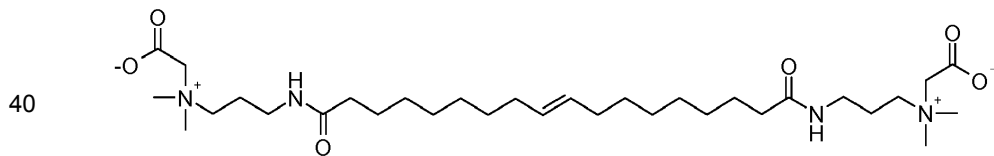
15 C18-30: Sulfonato DiAO DiDMAPA C18



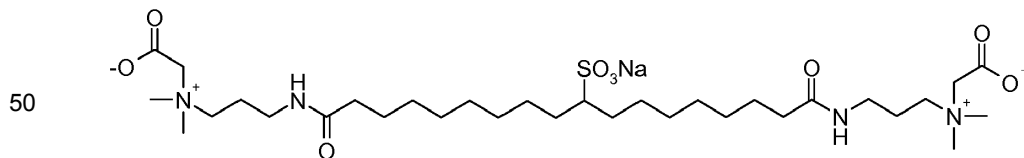
25 C18-31: Disulfobetaina DiDMAPA C18 (100 % *trans*-)
 Mezcla-31: Disulfobetaina DiDMAPA C18 (*trans/cis*- 80:20)



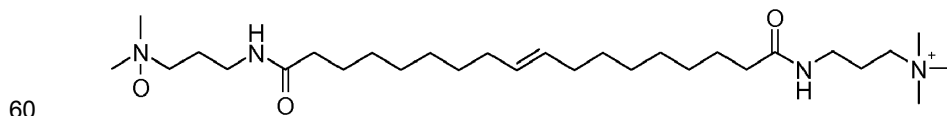
35 C18-32: Dibetaina DiDMAPA C18 (100 % *trans*-)
 Mezcla-32: Dibetaina DiDMAPA C18 (*trans/cis*- 80:20)



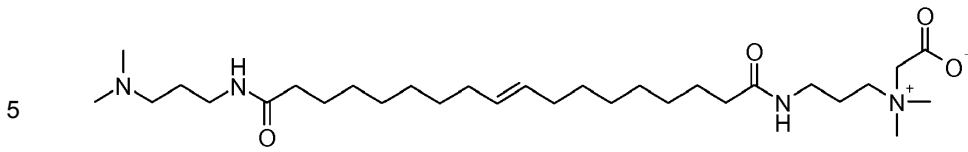
45 C18-33: Sulfonato Dibetaina DiDMAPA C18



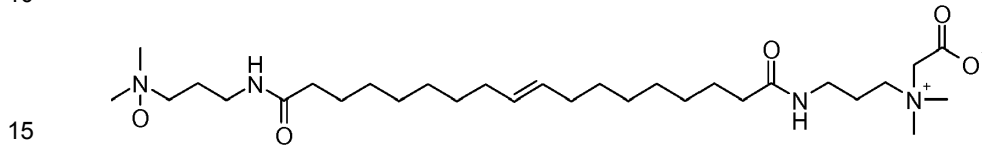
55 C18-35: Quat DiDMAPA AO C18 (100 % *trans*-)
 Mezcla-35: Quat DiDMAPA AO C18 (*trans/cis*- 80:20)



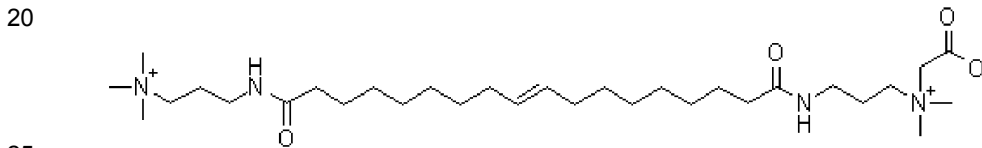
65 C18-36: Monobetaina DiDMAPA C18 (100 % *trans*-)
 Mezcla-36: Monobetaina DiDMAPA C18 *trans/cis*- 80:20)



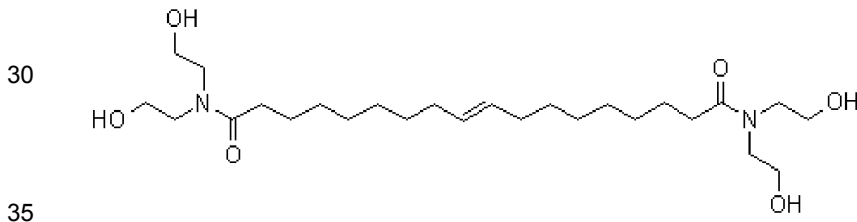
C18-37: Betaina DiDMAPA AO C18 (100 % *trans*)
 Mezcla-37: Betaina DiDMAPA AO C18 (*trans-cis*- 80:20)



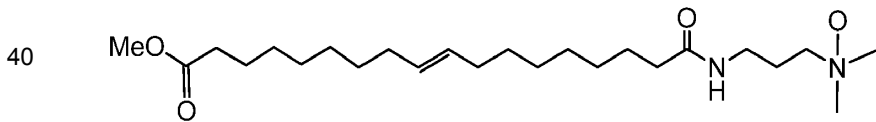
C18-38: Betaina Quat DiDMAPA C18 (100 % *trans*)
 Mezcla-38: Betaina Quat DiDMAPA C18 (*trans-cis*- 80:20)



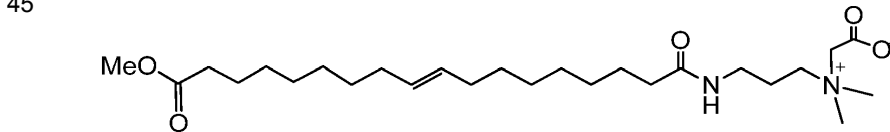
Mezcla-42: Amida DiDEA C18 (*trans-cis*- 80:20)



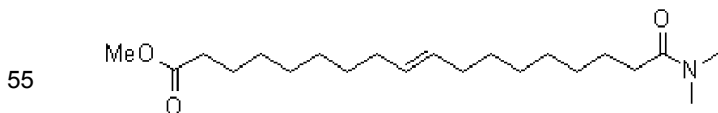
Mezcla-46: Éster DMAPA AO C18 (*trans-cis*- 80:20)



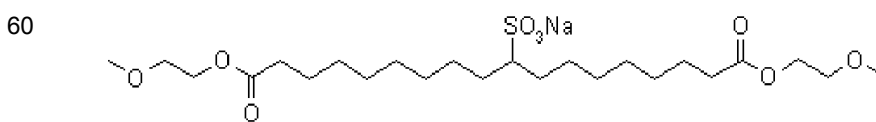
Mezcla-48: Betaina Éster DMAPA C18 (*trans-cis*- 80:20)



Mezcla-59: Éster DMAPA C18 (*trans-cis*- 80:20)

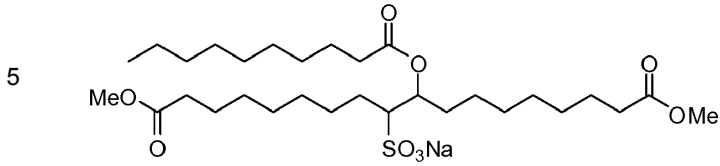


Mezcla-61: Sulfonato eFAME C18

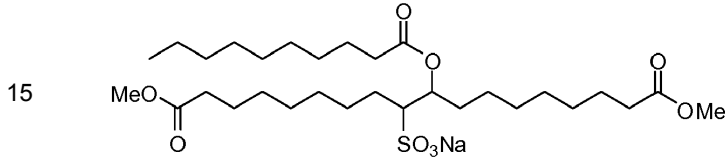


65

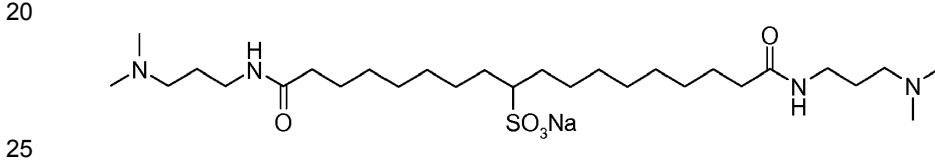
C18-63: SLA DBE FA C10 (60:40)



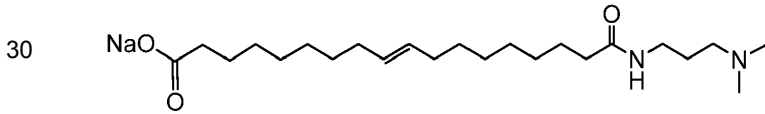
10 C18-64: SLA DBE FA C10 (75:25)



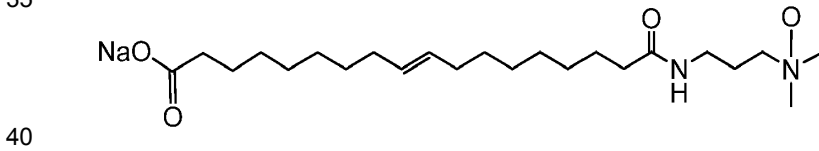
C18-68: Sulfonato amida DiDMAPA C18



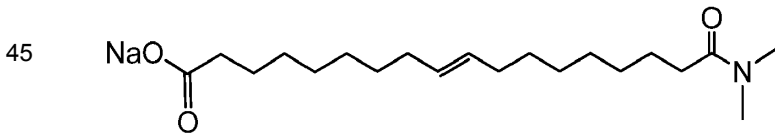
Mezcla-70: Carboxilato DMAPA C18 (80:20 *trans*-/*cis*-)



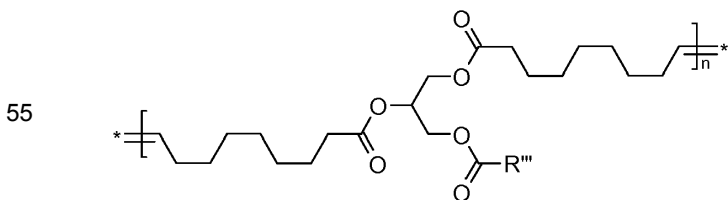
Mezcla-73: Carboxilato DMAPA AO C18 (80:20 *trans*-/*cis*-)



Mezcla-78: Carboxilato C18 Amida DMA (80:20 *trans*-/*cis*-)



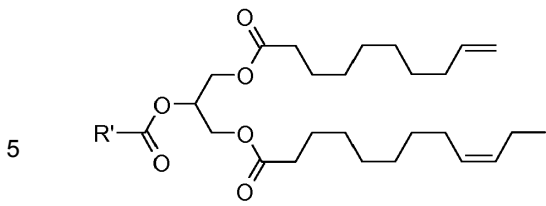
50 Triglicéridos modificados a base de aceite de soja ("MTG-0")



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

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

65



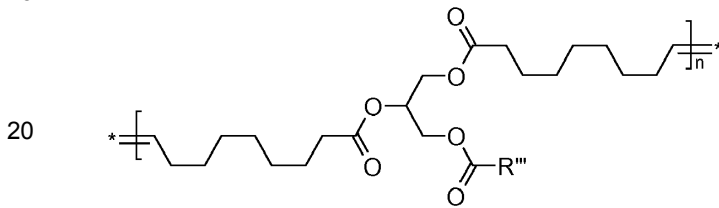
Triglicéridos insaturados (C10 y C12 enriquecidos, que contienen además C16 y C18 saturados)

10

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.

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

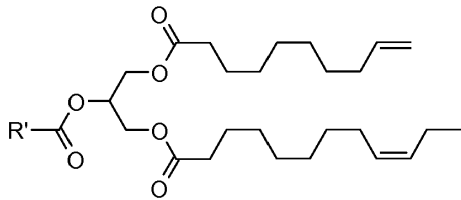
15



25

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")

30



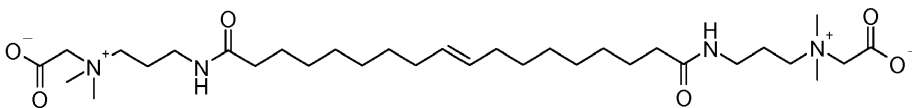
40

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

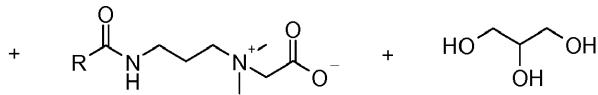
Se sigue el procedimiento usado para elaborar UTG-0, excepto que se usa aceite de palma en lugar de aceite de soja. Derivados de la materia prima MTG-0

45

MTG-6: Mezcla Betaína DMAPA MTG



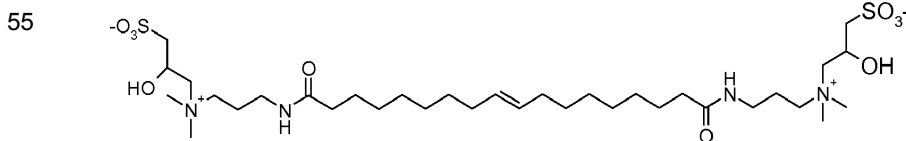
55



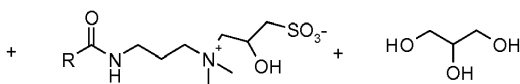
65

R = C16, C18 Sat. + Insat.

MTG-11: Sulfobetaina DMAPA MTG



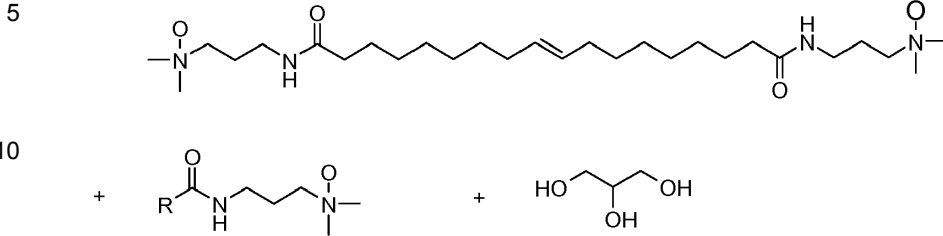
60



65

R = C16, C18 Sat. + Insat.

MTG-12: MTG DMAPA AO

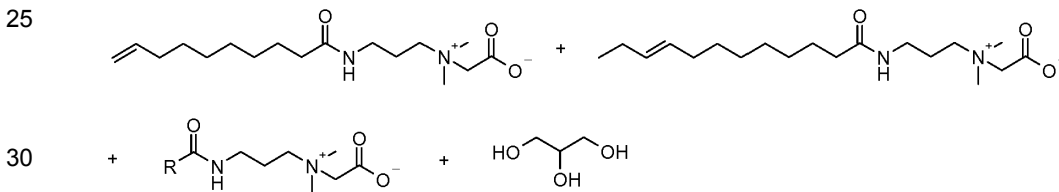


15 R = C16, C18 Sat. + Insat.

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.

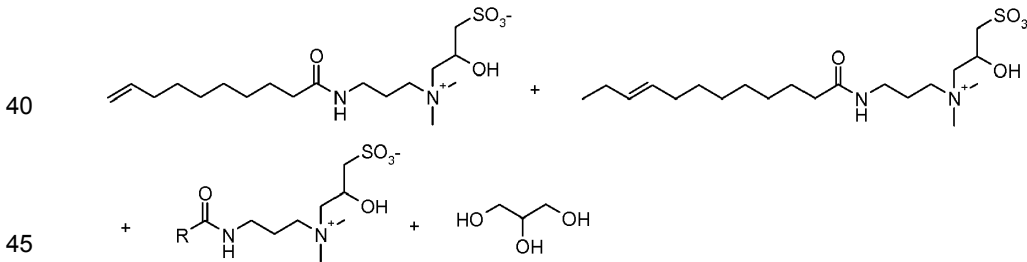
20 Los otros productos PMTG tienen estructuras análogas a los productos MTG. Los productos PUTG tienen estructuras como se muestra a continuación, con los productos UTG que tienen estructuras análogas a los productos PUTG.

PUTG-6: Mezcla Betaína DMAPA PUTG



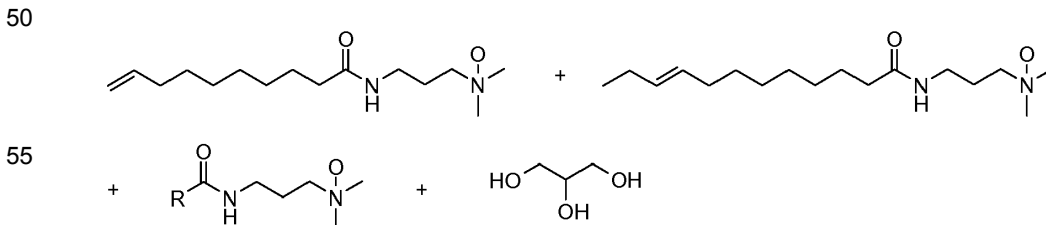
R = C16, C18 Sat.

35 PUTG-11: Sulfobetaina DMAPA PUGT



R = C16, C18 Sat.

PUTG-12: DMAPA AO PUGT

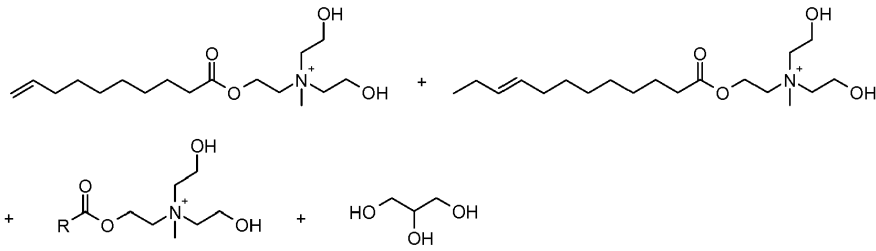


60 R = C16, C18 Sat.

UTG-7: Éster TEA UTG (1:1) Quat

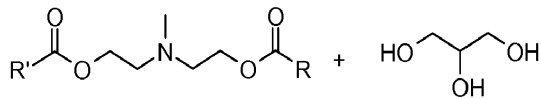
65

ES 2 718 613 T3



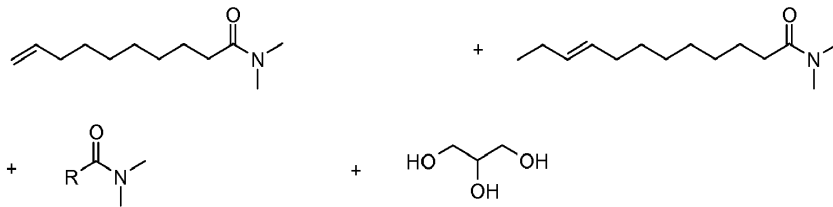
R = C16, C18 Sat. + Insat.

UTG-9: Ester MDEA UTG (2:1)



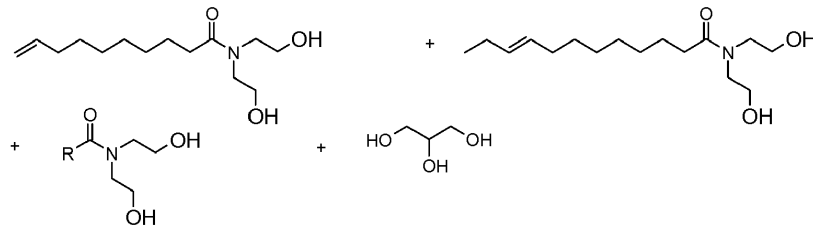
R = C10, C12-C18 Sat. e Insat. R' = C10, C12-C18 Sat. e Insat.

20 UTG-15: Amida DMA UTG



R = C16, C18 Sat.

UTG-16: Amida DEA UTG



R = C16, C18 Sat.

45 Se sigue generalmente el procedimiento usado para hacer UTG-15, excepto que se usa dietanolamina en lugar de dimetilamina.

Tabla 4. Resumen de productos de triglicéridos modificados

	Aceite de soja		Aceite de palma	
	Automet.	Met-cruz.	Automet.	Met-cruz.
	MTG-0	UTG-0	PMTG-0	PUTG-0
Mezcla Betaina DMAPA	MTG-6	UTG-6	PMTG-6	PUTG-6
Sulfobetaina DMAPA	MTG-11	UTG-11	PMTG-11	PUTG-11
DMAPA AO	MTG-12	UTG-12	PMTG-12	PUTG-12
Éster MDEA UTG (2:1)		UTG-9		
Amida DMA UTG		UTG-15		
Amida DEA UTG		UTG-16		
Éster quat TEA UTG		UTG-7		

Limpiadores de superficies duras: Desengrasantes acuosos

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

Muestras de prueba aniónicas:

15 Se prepara un limpiador neutro diluible para todo uso a partir de propilenglicol n-propil éter (4,0 g), butilcarbitol (4,0 g), citrato de sodio (4,0 g), alcohol etoxilado Bio-Soft® EC-690 (1,0 g, producto de Stepan), muestra de prueba (0,29 g si 100 % de material activo) y agua desionizada (hasta 100,0 g de solución). La muestra de control para la prueba aniónica reemplaza la muestra de prueba con Stepanol® WA-Extra PCK (lauril sulfato de sodio, Stepan, 1,0 g, nominalmente 30 % activo).

20

Muestras de pruebas no iónicas y anfóteras:

25 Se prepara un limpiador neutro diluible para todo uso a partir de propilenglicol n-propil éter (4,0 g), butilcarbitol (4,0 g), citrato de sodio (4,0 g), Stepanol WA-Extra PCK (laurilsulfato de sodio, 1,0 g), muestra de prueba (0,90 g si 100 % de material activo) y agua desionizada (hasta 100,0 g de solución). La muestra de control para pruebas no iónicas/anfóteras reemplaza la muestra de prueba con Bio-Soft EC690 (alcohol etoxilado, 1,0 g, nominalmente 90 % de material activo).

25

Composición de la suciedad (del método Gardner ASTM D4488-95):

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

35

40

45

50

55

60

65

Tabla 5. Ejecuciones de control para la prueba de lavabilidad por método directo Gardner					
	% de limpieza promedio después de 2, 4, 6, 8, o 10 pasadas				
	2	4	6	8	10
Control 1	52,4	59,0	62,5	62,8	63,9
Control 2	47,0	57,3	61,0	63,7	65,2
Control 3	54,6	61,4	64,3	68,4	72,2
Control 4	52,5	58,2	59,5	60,9	63,3
Control 5	50,8	59,2	63,9	65,3	67,1
Control 6	51,2	57,6	62,7	62,6	66,0
Control 7	52,3	56,0	61,5	64,3	65,0
Control 8	49,6	55,9	56,8	62,8	64,1
Control 9	55,5	61,5	66,0	65,9	68,4
Control 10	60,3	63,5	66,2	65,8	68,7
Control 11	53,0	61,0	63,6	64,6	66,2
Control 12	65,6	71,4	75,0	75,3	72,6
Control 13	67,6	72,6	76,0	76,3	76,5
Control 14	61,2	65,5	67,7	69,1	69,7
Control 15	59,7	63,6	64,5	69,5	69,5
Control 16	50,9	61,5	63,1	64,0	67,7
Control 17	54,7	63,7	64,6	66,1	69,6
Control 18	62,2	67,6	70,4	71,7	71,7
Control 19	60,8	68,0	70,6	71,4	71,5
Control 20	65,0	70,7	72,2	73,7	74,0
Control 21	64,6	68,8	70,5	71,2	72,0
Control 22	51,3	57,7	61,5	64,1	68,0
Control 23	60,2	64,7	66,7	68,3	68,7
Control 24	52,8	61,6	63,3	64,9	65,7

ES 2 718 613 T3

Tabla 6. Muestras de prueba no iónicas/anfóteras: Ejemplos inventivos								
Muestra	Con.#	Clase de compuesto	% limpieza promedio					Puntuación
			2	4	6	8	10	
C10-11	1	etoxilato de EO alto	57,7	64,8	70,2	70,5	71,9	superior
C10-19	2	Sulfonato quat DMAPA	55,2	62,0	65,5	66,9	67,8	superior
C12-14	1	Sulfonato quat DETA	58,0	65,7	68,5	69,0	69,4	superior
C12-24	3	Sulfobetaina DMAPA	64,2	70,6	72,3	76,6	80,2	superior
UTG-11	4	Sulfobetaina DMAPA	63,3	65,3	69,1	69,9	70,5	superior
C10-9	5	etoxilato de EO medio	52,2	55,1	60,9	64,7	64,3	igual
C10-14	6	Sulfonato quat DETA	59,0	65,2	65,6	67,7	67,4	igual
C10-27	7	Amida DEA	53,9	56,0	58,4	62,0	65,2	igual
C10-39	6	óxido de amina	47,4	56,8	60,4	59,8	61,9	igual
C10-41	6	betaína	56,2	63,0	63,1	63,7	64,2	igual
C10-43	23	sulfobetaina	55,5	63,2	66,0	66,5	67,2	igual
C12-9	8	etoxilato de EO medio	48,8	54,8	59,4	59,8	61,4	igual
C12-11	9	etoxilato de EO alto	62,5	67,2	70,7	70,1	69,6	igual
C12-19	9	Sulfonato quat DMAPA	55,5	61,7	64,5	66,1	66,6	igual
C12-31	5	Amida DEA	57,3	64,2	67,1	69,0	69,6	igual
C12-46	23	sulfobetaina	56,6	61,2	63,5	64,6	65,3	igual
C12-49	4	etoxilato de EO medio	53,1	57,3	59,3	59,4	61,2	igual
C16-9	11	Amida DMAPA	48,0	53,9	60,1	62,2	64,7	igual
C16-13	19	betaína DMAPA	50,7	62,5	63,4	65,3	66,2	igual
Mezcla-3	19	Éster TEA	55,0	61,6	63,3	65,6	66,7	igual
Mezcla-5	4	Éster TEA	60,1	62,0	64,7	66,3	67,1	igual
Mezcla-15	18	Éster DMEA	47,0	60,9	62,8	64,3	65,5	igual
Mezcla-18	18	etoxilato de EO medio	57,8	61,8	62,3	63,4	66,2	igual
Mezcla-20	18	etoxilato de EOB alto	59,4	63,2	67,3	67,4	69,2	igual
Mezcla-23	20	sulfonato diquat diDETA	58,9	68,2	69,0	71,0	71,2	igual
Mezcla-32	11	dibetaína diDMAPA	49,6	58,1	59,4	62,1	65,5	igual
C18-36	8	monobetaína diDMAPA	50,2	57,3	59,9	65,5	67,8	igual
Mezcla-36	11	monobetaína diDMAPA	40,1	53,7	58,4	60,4	63,6	igual
C18-37	8	betaína diDMAPA/AO	54,2	60,1	62,4	63,9	66,6	igual
Mezcla-37	4	betaína diDMAPA/AO	57,4	61,6	62,9	64,6	65,5	igual
Mezcla-38	18	betaína quatdiDMAPA	44,5	57,1	62,4	66,0	67,8	igual
Mezcla-42	18	amida diDEA	65,6	66,6	70,8	71,5	73,3	igual
Mezcla-48	21	betaína éster DMAPA	55,3	62,6	63,9	65,7	65,9	igual
Mezcla-73	21	carboxilato AO DMAPA	55,6	60,6	61,8	62,9	64,2	igual

(Continuación)

PUTG-11	7	Sulfobetaína DMAPA	53,9	60,5	62,2	66,4	67,1	igual
MTG-6	10	betaína DMAPA	62,8	66,7	68,7	70,2	72,7	igual
MTG-11	7	Sulfobetaína DMAPA	49,9	54,5	54,7	58,8	61,2	igual
UTG-6	11	betaína DMAPA	51,9	60,1	61,9	62,8	63,3	igual
UTG-7	4	éster quat TEA	59,5	62,7	63,7	66,0	66,4	igual
UTG-12	4	óxido de amina DMAPA	43,3	51,2	54,3	55,0	57,4	igual

Tabla 7. Muestras de prueba no iónicas/anfóteras: Ejemplos comparativos

Muestra	Con. #	Clase de compuesto	% limpieza promedio					Puntuación
			2	4	6	8	10	
C10-20	10	óxido de amina DMAPA	59,0	61,7	62,2	61,8	63,9	inferior
C10-22	12	betaína DMAPA	57,3	63,9	66,6	68,8	72,2	inferior
C10-24	13	Sulfobetaína DMAPA	53,7	56,0	63,2	65,3	64,4	inferior
C12-20	3	óxido de amina DMAPA	30,2	35,9	39,1	42,7	46,1	inferior
C12-22	13	betaína DMAPA	47,5	55,2	58,1	61,6	66,4	inferior
C12-28	14	óxido de amina	27,7	38,6	42,7	46,7	47,9	inferior
C12-40	14	betaína	36,9	43,8	49,9	50,6	52,9	inferior
C12-47	4	etoxilato de EO medio	40,5	44,7	45,2	46,0	46,2	inferior
C12-48	4	etoxilato de EO medio	38,7	47,0	48,1	48,1	48,3	inferior
C16-8	11	etoxilato de EO medio	34,9	40,3	42,0	42,8	43,3	inferior
C16-16	20	betaína	58,1	60,4	62,2	62,9	63,4	inferior
C18-29	15	óxido de amina diDMAPA	38,5	42,8	49,9	51,0	51,4	inferior
Mezcla-29	22	óxido de amina diDMAPA	41,6	49,7	51,6	53,5	56,6	inferior
C18-31	15	disulfobetaína diDMAPA	45,2	50,1	52,3	53,3	53,3	inferior
Mezcla-31	22	disulfobetaína diDMAPA	45,6	53,8	57,5	59,2	59,6	inferior
C18-32	15	dibetaína diDMAPA	48,9	56,9	58,9	60,3	61,9	inferior
C18-35	15	quat AO diDMAPA	39,0	48,4	52,4	55,2	57,4	inferior
Mezcla-35	11	quat AO diDMAPA	36,0	43,0	49,2	52,0	56,2	inferior
C18-38	17	quat betaína diDMAPA	34,4	46,4	52,5	57,7	59,4	inferior
Mezcla-46	21	éster AO DMAPA	38,0	49,9	53,0	54,2	57,0	inferior
Mezcla-70	21	carboxilato DMAPA	42,2	53,4	55,8	56,2	57,6	inferior
Mezcla-78	20	carboxilato amida DMA	58,4	60,4	60,7	62,0	61,6	inferior
PMTG-6	3	betaína DMAPA	51,7	55,8	56,6	57,6	60,0	inferior
PMTG-11	3	Sulfobetaína DMAPA	49,0	52,1	55,4	61,7	62,1	inferior
PMTG-12	3	óxido de amina DMAPA	34,8	40,3	44,4	48,0	49,8	inferior
PUTG-6	3	betaína DMAPA	44,4	50,5	52,9	55,9	57,0	inferior
PUTG-12	7	óxido de amina DMAPA	42,7	46,4	48,0	53,0	56,0	inferior
MTG-12	7	óxido de amina DMAPA	42,7	47,6	51,9	54,5	56,1	inferior

Como lo demuestran los resultados en las Tablas 6 y 7, no es fácil predecir qué clases de compuestos proporcionarán al menos un buen desempeño cuando se prueben como disolventes no iónicos o anfóteros en la prueba de lavabilidad por método directo Gardner. Por ejemplo, C12-24, una sulfobetaina DMAPA obtiene una calificación superior, pero otras sulfobetainas DMAPA (C10-24 y PMTG-11) tienen un desempeño deficiente en la prueba. C10-22, aunque alcanza un nivel de limpieza igual al control en la última pasada, es inferior a las primeras 6 pasadas, por lo que se califica como inferior.

Tabla 8. Muestras de pruebas aniónicas: Ejemplos inventivos

Muestra	Con. #	Clase de compuesto	% limpieza promedio					Puntuación
			2	4	6	8	10	
C10-33	1	sulfo-estólido	52,6	58,8	67,6	69,2	69,9	superior
C12-23	2	sulfonato betaína DMAPA	55,7	61,5	64,8	67,4	70,1	superior
C10-1	10	sulfonato	61,8	65,6	68,0	68,7	70,5	igual
C10-10	16	sulfonato etox, de EO medio	49,9	57,5	59,7	61,0	62,6	igual
C10-21	3	Sulfonato AO DMAPA	51,1	56,4	57,4	63,3	65,9	igual
C10-26	3	Sulfonato amida DMA	53,2	57,0	61,7	65,4	66,9	igual
C10-29	16	sulfonato etox, de EO bajo	54,4	61,6	63,1	65,6	67,9	igual
C10-30	6	sulfonato etox, de EO alto	58,8	63,6	68,3	68,8	70,6	igual
C10-34	3	sulfo-estólido	50,9	54,0	58,5	60,5	64,6	igual
C10-35	5	sulfo-estólido	56,0	63,1	66,5	68,0	71,0	igual
C10-37	16	sulfonato amida DMA	56,1	59,6	66,0	67,9	69,1	igual
C12-1	16	sulfonato	52,6	60,9	62,6	65,5	68,0	igual
C12-10	6	sulfonato etox, de EO medio	57,1	61,2	66,6	66,0	66,8	igual
C12-21	11	Sulfonato AO DMAPA	58,2	63,9	63,7	64,2	65,3	igual
C12-34	8	sulfo-estólido	52,2	59,4	61,3	63,8	65,3	igual
C12-35	9	sulfo-estólido	57,1	64,8	68,2	70,5	72,5	igual
C12-36	9	sulfo-estólido	58,2	62,0	68,0	70,9	72,2	igual
C12-37	9	sulfo-estólido	56,3	65,8	68,3	71,1	72,3	igual
C12-42	11	sulfonato DMAPA	54,5	60,2	61,5	63,5	65,3	igual
C12-43	24	sulfo-estólido	57,8	62,6	64,3	64,9	66,2	igual
C12-44	24	sulfo-estólido	58,6	62,9	64,4	65,6	67,0	igual
C16-1	20	sulfonato	62,7	69,2	69,4	70,2	70,2	igual
C16-12	20	Sulfonato AO DMAPA	65,7	69,7	70,3	71,0	71,0	igual
C18-1	15	sulfonato	52,7	59,2	59,6	62,1	64,0	igual
C18-28	17	sulfonato diquat DMAPA	52,2	61,1	64,3	67,6	69,2	igual
C18-30	17	Sulfonato AO diMAPA	55,3	59,2	64,1	65,9	66,2	igual
C18-33	17	sulfonato dibetaina DMAPA	58,7	63,3	66,2	67,6	68,1	igual
Mezcla-61	21	sulfonato etox, de EO bajo	58,8	62,5	64,8	65,0	65,5	igual
C18-63	17	sulfo-estólido	52,4	55,3	64,2	66,0	66,9	igual
C18-64	17	sulfo-estólido	52,2	62,0	64,6	65,6	67,0	igual
C18-68	17	sulfonato diMAPA	53,9	63,3	66,8	67,6	70,0	igual

Tabla 9. Muestras de prueba aniónicas: Ejemplos comparativos								
Muestra	Con. #	Clase de compuesto	% limpieza promedio					Puntuación
			2	4	6	8	10	
C10-23	13	sulfonato betaína DMAPA	56,1	59,7	61,3	64,8	68,0	inferior
C10-32	13	sulfo-estólido	54,2	60,4	63,5	67,0	67,2	inferior
C12-29	14	sulfonato amida DMA	50,0	53,4	56,2	58,5	59,4	inferior
C12-32	14	sulfonato etox, de EO alto	42,3	49,9	51,5	53,2	53,5	inferior
C12-33	14	sulfonato etox, de EO bajo	46,9	55,3	57,1	58,4	59,5	inferior
C16-11	11	sulfonato DMAPA	28,8	32,7	34,9	37,1	37,2	inferior

5 Como lo demuestran los resultados en las Tablas 8 y 9, no es fácil predecir qué clases de compuestos proporcionarán al menos un buen desempeño cuando se prueben como solventes aniónicos en la prueba de lavabilidad por método directo Gardner. Por ejemplo, C10-30, un sulfonato etoxilato de EO alto obtiene una buena calificación, pero C12-32, otro sulfonato etoxilato de EO alto tiene un bajo rendimiento en la prueba. De manera similar, el sulfonato de amida DMA C10-37 logra una buena calificación, pero el sulfonato de amida DMA C12-29 resulta inferior.

Formulaciones Desengrasantes Industriales

10 Esta prueba mide la capacidad de un disolvente para limpiar una suciedad de lodo grasienta de una baldosa de vinilo blanco. La suciedad es la misma que se usa en el método Gardner ASTM D4488-95 A5, solamente aplicada a la baldosa con un cepillo. La prueba consiste en colocar una gota del disolvente de prueba en la baldosa sucia, esperar 10 segundos (muestras limpias) o 30 segundos (diluido), y luego añadir una segunda gota adyacente a la primera, esperar el tiempo prescrito, añadir una tercera gota, etc. Después de unos minutos se detiene el goteo y la baldosa se enjuaga, se fotografía y se evalúa en cuanto a la limpieza frente al control puro, y en la formulación diluida.

15 Las muestras limpias se analizan frente a Steposol® M8-10, una mezcla de N,N-dimetilcapramida y N,N-dimetilcaprilamida, producto de Stepan.

20 Las muestras diluidas se obtienen a partir de activos de prueba (5,0 g), Ammonyx® LMDO (óxido de lauramidopropilamina, producto de Stepan, 10,0 g) y agua desionizada (c.s.p. 100 g). El control para las muestras diluidas reemplaza los activos de prueba con Steposol M8-10 (5,0 g).

Los resultados aparecen en la Tabla 10. Las amidas C₁₀-C₁₂ derivadas de la metátesis del aceite de soja superaron a todos los demás materiales probados como disolventes desengrasantes.

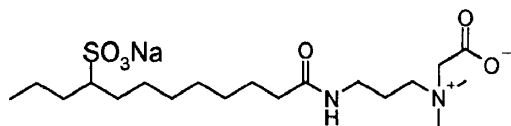
25 Como lo demuestran los resultados en la Tabla 10, no es fácil predecir qué clases de compuestos proporcionarán incluso un buen rendimiento cuando se prueban como desengrasantes a base de disolventes. Por ejemplo, C10-25, una amida DMA obtiene una calificación superior, pero las amidas DMAPA C10-17 y C12-17 y otras amidas basadas en DTA o DMA, incluyendo UTG-15 y UTG-16, tienen un bajo rendimiento en la prueba.

Tabla 10. Desempeño como disolvente en desengrasantes industriales			
Muestra	Clase de la composición	Pura	Diluida
<i>Ejemplos inventivos</i>			
C10-25	Amida DMA	superior	superior
C12-25	Amida DMA	igual	superior
<i>Ejemplos comparativos</i>			
C10-0	éster metílico insaturado	inferior	inferior
C10-6	éster DMEA	inferior	inferior
C10-8	etoxilato de EO bajo	inferior	inferior
C10-17	amida DMAPA	inferior	inferior
C10-38	amina	inferior	inferior
C12-0	éster metílico insaturado	inferior	inferior
C12-4	éster MDEA	inferior	inferior
C12-6	éster DMEA	inferior	inferior
C12-8	etoxilato de EO bajo	inferior	inferior
C12-17	amida DMAPA	inferior	inferior
C12-26	amina	inferior	inferior
C12-39	ácido graso	inferior	inferior
C16-0	éster metílico insaturado	inferior	inferior
C16-4	éster TEA	inferior	inferior
C16-6	éster MDEA	inferior	inferior
C16-14	amida DMA	inferior	inferior
C16-15	amina	inferior	inferior
Mezcla-2	éster IPA	inferior	inferior
C18-9	éster MDEA	inferior	inferior
Mezcla-9	éster MDEA	inferior	inferior
Mezcla-11	éster MDEA	inferior	inferior
Mezcla-13	éster MDEA	inferior	inferior
Mezcla-17	etoxilato de EO bajo	inferior	inferior
Mezcla-59	éster DMA	inferior	inferior
UTG-9	éster MDEA	inferior	inferior
UTG-15	amida DMA	inferior	inferior
UTG-16	amida DEA	inferior	inferior

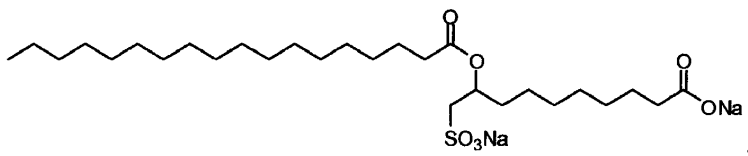
5 Los ejemplos anteriores son sólo como ilustraciones. Las siguientes reivindicaciones definen la invención.

Reivindicaciones

1. Un limpiador para superficies duras que comprende al menos un surfactante aniónico derivado de un ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇, ácido octadeceno-1,18-dioico, o sus derivados éster derivados de la metátesis y seleccionado del grupo que consiste en sulfonatos C₁₀, C₁₂, C₁₆, o C₁₈, amida sulfonatos C₁₀, alcoxilatos de ésteres grasos C₁₀ sulfonados, alcoxilatos de ésteres grasos de EO media C₁₂ sulfonados, amidoamina sulfonatos C₁₂, amidoamina betaína sulfonatos C₁₂ o C₁₈, sulfonatos de óxido de amidoamina C₁₀, C₁₂, C₁₆, o C₁₈, alcoxilatos de ésteres grasos de EO bajo C₁₈, diamidoamina sulfonatos C₁₈, amidoamina dibetaína sulfonatos C₁₈, amidoamina diquat sulfonatos C₁₈, sulfo-estólidos de ácidos grasos insaturados C₁₀ y ácidos grasos saturados C₁₀ o C₁₈, sulfo-estólidos de ésteres grasos insaturados C₁₀ o C₁₂ y ácidos grasos saturados C₁₀ o C₁₂, sulfo-estólidos de ácidos grasos insaturados C₁₂, sulfo-estólidos de ácidos grasos insaturados C₁₂ y ácidos grasos saturados C₁₂ o C₁₈, y sulfo-estólidos de ésteres dibásicos C₁₈ y ácidos grasos C₁₀.
2. El limpiador de la reivindicación 1, que comprende además un surfactante no iónico o anfótero.
3. El limpiador de la reivindicación 1 en donde el surfactante aniónico se selecciona del grupo que consiste en (i) amidoamina betaína sulfonatos C₁₂ y sulfo-estólidos de ácidos grasos insaturados C₁₀ y ácidos grasos saturados C₁₈ en donde el amidoamina betaína sulfonato C₁₂ preferentemente tiene la estructura:

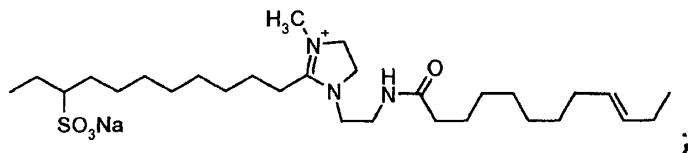


y el sulfo-estólido preferentemente tiene la estructura:

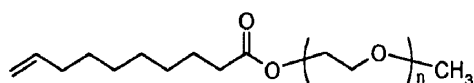


- (ii) sulfonatos C₁₀, C₁₂, C₁₆, o C₁₈, amida sulfonatos C₁₀, alcoxilatos de ésteres grasos C₁₀ sulfonados, y alcoxilatos de ésteres grasos de EO media C₁₂ sulfonados;
- (iii) C₁₂ amidoamina sulfonatos, amidoamina betaína sulfonatos C₁₂ o C₁₈ y sulfonatos de óxido de amidoamina C₁₀, C₁₂, C₁₆ o C₁₈;
- (iv) alcoxilatos de ésteres grasos de EO bajo C₁₈ sulfonados, diamidoamina sulfonatos C₁₈, amidoamina dibetaína sulfonatos C₁₈ y amidoamina diquat sulfonatos C₁₈; o
- (v) sulfo-estólidos de ácidos grasos insaturados C₁₀ y ácidos grasos saturados C₁₀ o C₁₈, sulfo-estólidos de ésteres grasos insaturados C₁₀ o C₁₂ y ácidos grasos saturados C₁₀ o C₁₂, sulfo-estólidos de ácidos grasos insaturados C₁₂, sulfo-estólidos de ácidos grasos insaturados C₁₂ y ácidos grasos saturados C₁₂ o C₁₈ y sulfo-estólidos de ésteres dibásicos C₁₈ y ácidos grasos C₁₀.
4. El limpiador de la reivindicación 1, que comprende además 0,1 a 10 % en peso del surfactante aniónico.
5. Un limpiador de superficies duras que comprende al menos un surfactante no iónico o anfótero derivado de un ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇, ácido octadeceno-1,18-dioico o sus derivados éster derivados de la metátesis y seleccionado del grupo que consiste en amidas C₁₀ o C₁₂, sulfonatos de imidazolina quat C₁₀, C₁₂, o C₁₈, alcoxilatos de ésteres grasos de EO medio o alto C₁₀ o C₁₂, óxidos de amina C₁₀, betaínas C₁₀, sulfobetaínas C₁₀ y C₁₂, amidoamina sulfobetaínas C₁₂, sulfonatos de amidoamina quat C₁₀ o C₁₂, amidoaminas C₁₆, amidoamina betaínas C₁₆, etoxilato de EO medio o alto C₁₈, amidoamina monobetaínas C₁₈, amidoamina dibetaínas C₁₈, amidoamina monobetaína óxidos C₁₈, quats de amidoamina monobetaína C₁₈, ésteres de amidoamina monobetaína C₁₈, carboxilatos de óxido de amidoamina C₁₈, esteraminas C₁₈, diamidas C₁₈, amidoamina sulfobetaínas obtenidas por metátesis cruzada de aceite de palma o soja o a partir de autometátesis del aceite de soja, amidoamina betaínas obtenidas a partir de metátesis cruzada o autometátesis del aceite de soja y óxidos de amidoamina obtenidos a partir de metátesis cruzada de aceite de soja.
6. El limpiador de la reivindicación 1 o 5 que comprende además agua.
7. El limpiador de la reivindicación 1 o 5 que comprende además un disolvente orgánico.

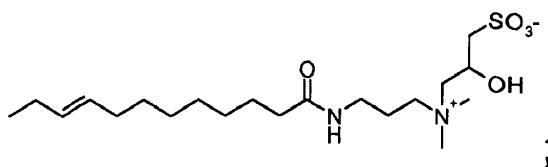
8. El limpiador de la reivindicación 5 que comprende además un surfactante aniónico.
9. El limpiador de la reivindicación 5 en donde el surfactante no iónico o anfótero se selecciona del grupo que consiste en (a) sulfonatos de imidazolina quat C₁₂, alcoxilatos de ésteres grasos de EO alto C₁₀, amidoamina sulfobetáinas C₁₂, sulfonatos de amidoamina quat C₁₀ y amidoamina sulfobetáinas obtenidos a partir de metátesis cruzada de aceite de soja en donde el sulfonato de imidazolina quat C₁₂ preferentemente tiene la estructura:



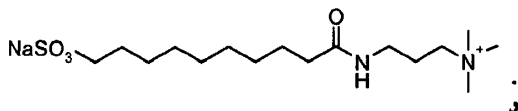
el alcoxilato de éster graso de EO alto C₁₀ preferentemente tiene la estructura:



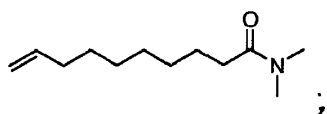
donde n, el número promedio de unidades de oxietileno, está dentro del intervalo de 15 a 50; la amidoamina sulfobetaina C₁₂ preferentemente tiene la estructura:



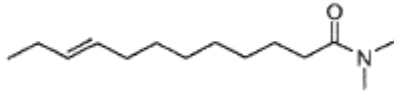
y el amidoamina quat sulfonato C₁₀ preferentemente tiene la estructura:



- (b) amidas C₁₀ o C₁₂, sulfonatos de imidazolina quat C₁₀ o C₁₈, alcoxilatos de ésteres grasos de EO medio o alto C₁₀ o C₁₂, óxidos de amina C₁₀, betáinas C₁₀, sulfobetáinas C₁₀ y C₁₂, y sulfonatos de amidoamina quat C₁₂;
- (c) amidoaminas C₁₆ y amidoamina betáinas C₁₆;
- (d) etoxilato de EO medio o alto C₁₈, amidoamina monobetáinas C₁₈, amidoamina dibetáinas C₁₈, óxidos de amidoamina monobetaina C₁₈, quats de amidoamina monobetaina C₁₈, ésteres de amidoamina monobetaina C₁₈, carboxilatos de óxido de amidoamina C₁₈, esteraminas C₁₈, y diamidas C₁₈; o
- (e) amidoamina sulfobetáinas obtenidas a partir de la metátesis cruzada de palma o a partir de la autometátesis de aceite de soja, amidoamina betáinas obtenidas a partir de la metátesis cruzada o autometátesis de aceite de soja y óxidos de amidoamina obtenidos a partir de metátesis cruzada de aceite de soja.
10. El limpiador de la reivindicación 5 que comprende de 0,1 a 10 % en peso del surfactante no iónico o anfótero.
11. Un desengrasante industrial que comprende al menos un disolvente derivado de un ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇ o sus derivados ésteres derivado de la metátesis y seleccionado del grupo que consiste en amidas C₁₀ o C₁₂.
12. El desengrasante de la reivindicación 11 en donde la amida C₁₀ tiene la estructura:



y la amida C₁₂ tiene la estructura:



5

13. El limpiador de la reivindicación 1 o 5 o el desengrasante de la reivindicación 11 en donde el reactivo ácido o derivado éster tiene al menos 1 % molar de insaturación *trans*- Δ^9 .

10

14. Una composición diluida que comprende agua y al menos 2 % en peso del desengrasante de la reivindicación 11.

15. La composición de la reivindicación 14 que comprende de 2 a 20 % en peso del disolvente, de 3 a 25 % en peso de un óxido de amina grasa, y de 55 a 95 % en peso de agua.

15

16. El limpiador de la reivindicación 1 o 5 o el desengrasante de la reivindicación 11 que comprende además uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en mejoradores, tampones, abrasivos, electrolitos, agentes blanqueadores, fragancias, colorantes, agentes de control de espumas, agentes antimicrobianos, espesantes, pigmentos, mejoradores de brillo, enzimas, detergentes, surfactantes, cosolventes, dispersantes, polímeros, siliconas e hidrótrofos.

20

17. Un método que comprende usar el desengrasante industrial de la reivindicación 11 como un disolvente.