

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 726 054**

51 Int. Cl.:

**C07C 211/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.10.2011 PCT/US2011/057595**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2012 WO12061092**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2011 E 11838497 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019 EP 2633008**

54 Título: **Ésteres grasos alcoxlados y derivados de la metátesis del aceite natural**

30 Prioridad:

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

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**01.10.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ALLEN, DAVE, R.;**  
**ALONSO, MARCOS;**  
**BERNHARDT, RANDAL, J.;**  
**BROWN, AARON;**  
**BUCHEK, KELLY;**  
**GANGULY-MINK, SANGEETA;**  
**HOLLAND, BRIAN;**  
**MALEC, ANDREW, D.;**  
**MASTERS, RONALD, A.;**  
**MURPHY, DENNIS, S.;**  
**SKELTON, PATTI;**  
**SOOK, BRIAN;**  
**WIESTER, MICHAEL y**  
**WOLFE, PATRICK, SHANE**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 726 054 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

Ésteres grasos alcoxilados y derivados de la metátesis del aceite natural

## 5 Campo de la invención

La invención se refiere a ésteres grasos alcoxilados y derivados de los mismos que se originan a partir de recursos renovables, particularmente aceites naturales y sus productos de metátesis.

## 10 Antecedentes de la invención

15 Los ésteres grasos alcoxilados normalmente se fabrican mediante la inserción de una o más unidades de óxido de alquileo, generalmente óxido de etileno (OE), entre las porciones de oxígeno y CH<sub>3</sub> de un grupo metoxi de un éster metílico usando catalizadores de óxido mixto, típicamente óxidos que contienen magnesio (ver, *por ejemplo*, patentes de Estados Unidos núm. 5,817,844, 6,184,400 , y 6,504,061). También pueden prepararse esterificando ácidos grasos (o ésteres grasos transesterificantes de alcoholes inferiores) con alcoholes alcoxilados. En otro método más, los ésteres grasos alcoxilados pueden prepararse mediante la alcoxilación de ácidos grasos con óxidos de alquileo, seguido de la esterificación del grupo hidroxilo terminal.

20 Las características de desempeño de los ésteres grasos alcoxilados dependerán de la naturaleza del éster metílico o ácido graso de partida y de la proporción, el tipo y la distribución de los grupos oxialquileo. Los ésteres grasos alcoxilados son valiosos como surfactantes no iónicos y como aditivos para una amplia variedad de aplicaciones de uso final, que incluyen, por ejemplo, usos agrícolas (ver patente de Estados Unidos núm. 6,068,849 y publicación de las solicitudes de patentes de EE.UU. núms. 2007/0032382 y 2008/0175930), limpiadores de superficies duras (patentes de Estados Unidos 25 núms. 7,270,131 y 5,386,045), aditivos de detergente para ropa (patente de Estados Unidos núm. 7,098,175 ) y otras solicitudes de detergentes ( patentes de Estados Unidos núms. 6,303,564, 6,395,694 y 5,753,606).

30 Los ácidos grasos o ésteres usados para preparar ésteres grasos alcoxilados y sus derivados se preparan generalmente por hidrólisis o transesterificación de triglicéridos, que son típicamente grasas animales o vegetales. En consecuencia, la porción grasa del ácido o éster tendrá típicamente 6-22 carbonos con una mezcla de cadenas internas saturadas e insaturadas. En dependencia de la fuente, el ácido graso o éster a menudo tiene una preponderancia de componente C<sub>16</sub> a C<sub>22</sub>. Por ejemplo, la metanolisis del aceite de soja proporciona los ésteres metílicos saturados de los ácidos palmítico (C<sub>16</sub>) y esteárico (C<sub>18</sub>) y los ésteres metílicos insaturados de los ácidos oleico (C<sub>18</sub> monoinsaturado), linoleico (C<sub>18</sub> di- 35 insaturado) y  $\alpha$ -linolénico (C<sub>18</sub>tri-insaturado). La insaturación en estos ácidos tiene una configuración exclusiva o predominantemente *cis*.

40 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 C<sub>16</sub> a C<sub>22</sub> tales como el aceite de soja o el aceite de palma. El aceite de soja y el aceite de palma pueden ser más económicos que, por ejemplo, el aceite de coco, que es un material de partida tradicional para la fabricación de detergentes. Como explica el Profesor Mol, la metátesis se basa en la conversión de olefinas en nuevos productos mediante la ruptura y reformación de los dobles enlaces carbono-carbono mediada por complejos de carbono de metales de transición. La autometátesis de un éster graso insaturado puede proporcionar una mezcla de equilibrio del material de partida, un hidrocarburo insaturado internamente y un diéster 45 insaturado. Por ejemplo, el metil oleato (metil *cis*-9-octadecenoato) se convierte parcialmente en 9-octadeceno y dimetil 9-octadeceno-1,18-dioato, y ambos productos consisten predominantemente en el isómero *trans*. La metátesis isomeriza efectivamente 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*.

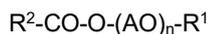
50 La metátesis cruzada de ésteres grasos insaturados con olefinas genera nuevas olefinas y nuevos ésteres insaturados que pueden tener una longitud de la cadena reducida y que pueden ser difíciles de elaborar de cualquier otra manera. Por ejemplo, la metátesis cruzada del metil oleato y el 3-hexeno proporciona 3-dodeceno y metil 9-dodecenoato (ver también Patente de los Estados Unidos Núm. 4,545,941). Las olefinas terminales son objetivos sintéticos particularmente convenientes, y Elevance Renewable Sciences, Inc. describió recientemente una forma mejorada de prepararlas mediante una metátesis cruzada de una olefina interna y una  $\alpha$ -olefina en presencia de un catalizador de alquilideno de rutenio (ver 55 Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos Núm. 2010/0145086). Se describe una variedad de reacciones de metátesis cruzadas que involucran una  $\alpha$ -olefina y un éster graso insaturado (como la fuente de olefina interna). Por lo tanto, por ejemplo, la reacción del aceite de soja con propileno seguido de hidrólisis produce, entre otras cosas, 1-deceno, 2-undecenos, ácido 9-decenoico y ácido 9-undecenoico. A pesar de la disponibilidad (a partir de la metátesis cruzada de aceites naturales y olefinas) de ésteres grasos insaturados que tienen una longitud de la cadena reducida y/o una configuración predominantemente *trans* de la insaturación, los ésteres grasos alcoxilados y sus derivados preparados de estas materias primas parecen ser desconocidos. Además, los ésteres grasos alcoxilados y sus derivados no se han obtenido a partir de los diésteres insaturados C<sub>18</sub> que pueden obtenerse fácilmente por metástasis de un aceite natural.

65 En resumen, las fuentes tradicionales de ácidos grasos y ésteres usados para preparar ésteres grasos alcoxilados y sus derivados generalmente tienen isómeros predominantemente (o exclusivamente) *cis* y carecen de porciones grasas

insaturadas de cadena relativamente corta (por ejemplo, C<sub>10</sub> o C<sub>12</sub>). La química de la metátesis proporciona una oportunidad para generar precursores que tienen cadenas más cortas y en su mayoría isómeros *trans*, que podrían impartir un desempeño mejorado cuando los precursores se convierten en composiciones posteriores (*por ejemplo*, en surfactantes). Los nuevos ésteres grasos alcoxilados difuncionales C<sub>18</sub> y sus derivados también están disponibles en el aceite o en la autometátesis del ácido o éster insaturado C<sub>10</sub>. Además de una mayor variedad de precursores, la insaturación presente en los precursores permite una mayor funcionalización, *por ejemplo*, por, o sulfatación.

#### Resumen de la invención

La invención se refiere a un éster graso alcoxilado. En un primer aspecto, la presente invención proporciona un éster graso alcoxilado que tiene la fórmula:



en donde: R<sup>1</sup> es C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilo; AO es C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> oxialquileno; R<sup>2</sup> es R<sup>3</sup>-CH=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub> o R<sup>1</sup>(AO)<sub>n</sub>-O-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-CH=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>; R<sup>3</sup> es hidrógeno o C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> alquilo; y n, que es el número promedio de unidades de oxialquileno, tiene un valor en el intervalo de 1 a 100; y en donde cuando R<sup>3</sup> es C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> alquilo, el éster graso tiene al menos 1 % en mol de insaturación *trans*-Δ<sup>9</sup>.

El éster graso alcoxilado puede comprender el producto de reacción de un ácido monoinsaturado derivado de metátesis C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub>, ácido octadeceno-1,18-dioico, o sus derivados éster con uno o más óxidos de alquileno en presencia de un catalizador de inserción para dar un éster graso alcoxilado. En una variante, el ácido monoinsaturado C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub> derivado de metátesis, ácido octadeceno-1,18-dioico, o su derivado éster se hace reaccionar con un glicoléter o un glicoléter alcoxilato, opcionalmente en presencia de un catalizador de esterificación o transesterificación, para dar un éster graso alcoxilado. En otra variante, el ácido monoinsaturado C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub> derivado de metátesis u ácido octadeceno-1,18-dioico, reacciona con uno o más óxidos de alquileno para dar un alcoxilato de ácido graso, seguido de eterificación del alcoxilato de ácido graso.

La presente invención proporciona además en un segundo aspecto un derivado obtenido por sulfonación o sulfatación del éster graso alcoxilado de acuerdo con el primer aspecto.

Los ésteres grasos alcoxilados y sus derivados son valiosos para una amplia variedad de usos finales, que incluyen limpiadores, tratamientos de telas, acondicionadores para el cabello, cuidado personal (productos de limpieza líquidos, barras de acondicionamiento, productos para el cuidado bucal), composiciones antimicrobianas, usos agrícolas y aplicaciones en campos petroleros.

La presente invención proporciona además un éster graso de acuerdo con el primer aspecto, en donde el oxialquileno se selecciona del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxidos de butileno y sus combinaciones, preferentemente óxido de etileno.

La presente invención proporciona además un éster graso alcoxilado de acuerdo con el primer aspecto, en donde AO es oxietileno y n tiene un valor en el intervalo de 1 a 5, de 5 a 15 o de 15 a 50.

La presente invención proporciona además un éster graso de acuerdo con el primer aspecto que tiene al menos 25 % en mol de insaturación *trans*-Δ<sup>9</sup> cuando R<sup>3</sup> es C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> alquilo.

La presente invención proporciona además un éster graso de acuerdo con el primer aspecto, en donde R<sup>1</sup> es metilo.

En un tercer aspecto, la presente invención proporciona un emulsionante aniónico o no iónico para composiciones agrícolas que comprende el éster graso del primer aspecto o el derivado del segundo aspecto.

En un cuarto aspecto, la presente invención proporciona un solvente agrícola que comprende el éster graso del primer aspecto o el derivado del segundo aspecto.

En un quinto aspecto, la presente invención proporciona una composición herbicida soluble en agua que comprende el éster graso del primer aspecto o el derivado del segundo aspecto.

En un sexto aspecto, la presente invención proporciona una composición antimicrobiana que comprende el éster graso del primer aspecto o el derivado del segundo aspecto.

En un séptimo aspecto, la presente invención proporciona un limpiador acuoso para superficies duras, un jabón para manos o un detergente para ropa que comprende cada uno el éster graso del primer aspecto o el derivado del segundo aspecto.

En un octavo aspecto, la presente invención proporciona el uso del éster graso del primer aspecto o el derivado del segundo aspecto como surfactante, emulsionante, agente de sensación para la piel, formador de película, modificador reológico, biocida, potenciador de biocida, solvente, agente de liberación, acondicionador, producto para el cuidado

personal, producto para el hogar, limpiador industrial o institucional, en polimerización de emulsión, como agente humectante o dispersante, como ingrediente inerte en pesticidas, como adyuvante para el suministro de pesticidas para la protección de cultivos, hogar y jardín, y aplicaciones profesionales, en aplicaciones de yacimientos petrolíferos, como moderador de espuma o dispersante para la fabricación de yeso, paneles de cemento, aditivos para concreto y espumas contra incendios, como coalescente para pinturas y recubrimientos, o como adhesivo a base de poliuretano.

#### Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un éster graso alcoxlado del primer aspecto, que puede obtenerse a partir de un ácido monoinsaturado C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub> derivado de metátesis, ácido octadeceno-1,18-dioico, o sus derivados éster.

El ácido monoinsaturado C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub>, ácido octadeceno-1,18-dioico, o sus derivados tipo éster usados como un reactivo se derivan de la metátesis de un aceite natural. Tradicionalmente, estos materiales, particularmente los ácidos y derivados de cadena corta (*por ejemplo* ácido 9-decilénico o ácido 9-dodecilénico) son difíciles de obtener, excepto en cantidades a escala de laboratorio con un costo considerable. Sin embargo, debido a las recientes mejoras en los catalizadores de metátesis, estos ácidos y sus derivados éster ahora están disponibles a granel a un costo razonable. Por lo tanto, los ácidos y ésteres monoinsaturados C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub> se generan convenientemente mediante metátesis cruzadas de aceites naturales con olefinas, preferentemente  $\alpha$ -olefinas y particularmente etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, y similares. La autometátesis del aceite natural o un ácido o precursor éster de C<sub>10</sub> (*por ejemplo*, metil 9-decenoato) proporciona el diácido o diéster C<sub>18</sub> con un rendimiento óptimo cuando este es el producto deseado.

El ácido monoinsaturado C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub> tiene una insaturación " $\Delta^9$ ", es decir, el doble enlace carbono-carbono en el ácido C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub> se encuentra en la posición 9 con respecto al carbonilo del ácido. En otras palabras, hay siete carbonos entre el grupo carbonilo del ácido y el grupo olefina en C9 y C10. Para los ácidos C<sub>11</sub> a C<sub>17</sub>, una cadena alquilo de 1 a 7 carbonos, respectivamente, se une al C10.

La insaturación es al menos 1 % en mol de *trans*- $\Delta^9$ , con mayor preferencia al menos 25 % en mol *detrans*- $\Delta^9$ , con mayor preferencia al menos 50 % en mol de *trans*- $\Delta^9$ , y aún con mayor preferencia al menos 80 % en mol *detrans*- $\Delta^9$ . La insaturación puede ser mayor que 90 % en mol, mayor que 95 % en mol, o incluso 100 % *trans*- $\Delta^9$ . Por el contrario, los ácidos grasos de origen natural que tienen insaturación  $\Delta^9$ , *por ejemplo*, ácido oleico, tienen generalmente ~100% de isómeros *cis*-.

Aunque una proporción alta de geometría *trans* (particularmente una geometría *trans*- $\Delta^9$ ) puede ser conveniente en los ésteres grasos derivados 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 Figura 3. Por lo tanto, el experto en la técnica podría modificar las condiciones de reacción para controlar el grado de isomerización o alterar la proporción de isómeros *cis* y *trans* generados. Por ejemplo, calentar un producto de metátesis en presencia de un catalizador de metátesis inactivado podría permitirle al experto en la técnica inducir la migración del doble enlace para obtener una proporción menor de producto que tenga una geometría *trans*- $\Delta^9$ .

Una proporción elevada de contenido de isómero *trans* (con relación a la configuración habitual todo *cis* del ácido o éster monoinsaturado natural) imparte propiedades físicas diferentes a los ésteres grasos alcoxlados y composiciones derivadas preparadas de estos, incluyendo, *por ejemplo*, la forma física modificada, el intervalo de fusión, compactabilidad y otras propiedades importantes. Estas diferencias deberían permitir a los formuladores que usan ésteres grasos alcoxlados y derivados de mayor latitud o elección expandida, ya que los usan en limpiadores, tratamientos de telas, cuidado personal, usos agrícolas y otros usos finales.

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

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

Como se demuestra en los ejemplos más abajo, el éster de alquilo C<sub>10</sub> insaturado se separa fácilmente del éster de alquilo C<sub>11</sub> a C<sub>17</sub> insaturado y cada uno se purifica fácilmente mediante destilación fraccionada. Estos ésteres alquílicos son excelentes materiales de partida para elaborar los ésteres grasos alcoxilados de la invención.

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

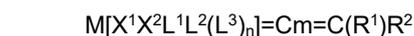
15 Además, pueden usarse aceites modificados genéticamente, por ejemplo, aceite de soja de alto oleato o aceite de algas modificado genéticamente. Los aceites naturales preferidos tienen una insaturación sustancial, ya que esto proporciona un sitio de reacción para el proceso de metátesis para generar olefinas. Se prefieren particularmente los aceites naturales que tienen un contenido alto de grupos de 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.

20 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 un éster graso alcoxilado de la invención.

30 Una alternativa al uso de un aceite natural como materia prima para generar el ácido monoinsaturado C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub>, ácido octadeceno-1,18-dioico, o sus derivados tipo éster a partir de la autometátesis o la metátesis cruzada con olefinas es un ácido graso monoinsaturado obtenido por la hidrólisis de un aceite vegetal o grasa animal, o un éster o sal de un ácido de este tipo obtenido por esterificación de un ácido graso o sal de carboxilato, o por transesterificación de un aceite natural con un alcohol. Además, son útiles como composiciones de partida los ésteres grasos poliinsaturados, ácidos y sales de carboxilato. Las sales pueden incluir un metal alcalino (*por ejemplo*, Li, Na o K); un metal alcalinotérreo (*por ejemplo*, Mg o Ca); un metal de los grupos 13-15 (*por ejemplo*, B, Al, Sn, Pb o Sb), o un metal de transición, lantánido o actínido. Las composiciones de partida adecuadas adicionales se describen en las páginas 7-17 de la solicitud PCT núm. WO 2008/048522.

40 El otro reactivo en la reacción de metátesis cruzada es una olefina. Las olefinas adecuadas son olefinas internas o  $\alpha$  que tienen uno o más dobles enlaces carbono-carbono. Pueden usarse mezclas de olefinas. Preferentemente, la olefina es una  $\alpha$ -olefina C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> monoinsaturada, con mayor preferencia una  $\alpha$ -olefina C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> monoinsaturada. Las olefinas preferidas incluyen además olefinas internas C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>. De esta forma, las olefinas adecuadas para su uso incluyen, por ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno, *cis* y *trans*-2-buteno, 1-penteno, isohexileno, 1-hexeno, 3-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y similares y mezclas de estos.

45 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 metal de transición u oxohaluro (*por ejemplo*, WOCl<sub>4</sub> o WCl<sub>6</sub>) con un cocatalizador alquilante (por ejemplo, Me<sub>4</sub>Sn). Los catalizadores homogéneos preferidos son complejos de alquilideno (o carbeno) bien definidos de metales de transición, particularmente Ru, Mo o W. Estos incluyen catalizadores de Grubbs de primera y segunda generación, catalizadores de Grubbs-Hoveyda y similares. Los catalizadores de alquilideno adecuados tienen la estructura general:



60 donde M es un metal de transición del Grupo 8, L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, y L<sup>3</sup> son ligandos neutros donadores de electrones, n es 0 (de manera que L<sup>3</sup> puede no estar presente) o 1, m es 0, 1 o 2, X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> son ligandos aniónicos, y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente de H, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomo, hidrocarbilo que contiene heteroátomo sustituido y grupos funcionales. Cualesquiera dos o más de X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden formar un grupo cíclico y cualquiera de esos grupos puede unirse a un soporte.

Los catalizadores de Grubbs de primera generación se encuentran en esta categoría donde m=n=0 y se realizan selecciones particulares para n, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> como se describe en la publicación de solicitud de patente de los Estados Unidos núm. 2010/0145086 ("la publicación '086").

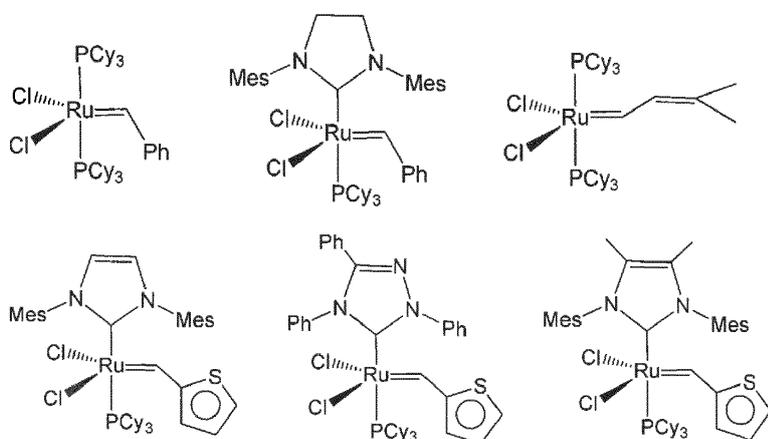
65

Los catalizadores de Grubbs de segunda generación también tienen la fórmula general descrita anteriormente, pero  $L^1$  es un ligando de carbeno donde el carbono de carbeno se flanquea por átomos de N, O, S o P, preferentemente por dos átomos de N. Usualmente, el ligando de carbeno es parte de un grupo cíclico. Los ejemplos de catalizadores de Grubbs de segunda generación adecuados también aparecen en la publicación '086.

En otra clase de catalizadores de alquilideno adecuados,  $L^1$  es un donante neutral de electrones de coordinación fuerte como en los catalizadores de Grubbs de primera y segunda generación, y  $L^2$  y  $L^3$  son ligandos de donadores neutrales de electrones de coordinación débil en forma de grupos heterocíclicos sustituidos opcionalmente. De esta forma,  $L^2$  y  $L^3$  son piridina, pirimidina, pirrol, quinolina, 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  $L^2$  y  $R^2$  se enlazan. Típicamente, un oxígeno o nitrógeno neutro se coordina con el metal a la vez que además se une a un carbono que es  $\alpha$ -,  $\beta$ - o  $\gamma$ - con respecto al carbono carbeno para proporcionar el ligando bidentado. En la publicación '086 aparecen ejemplos de catalizadores de Grubbs-Hoveyda adecuados.

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



Los catalizadores heterogéneos adecuados para el uso en la reacción de autometátesis o metátesis cruzada incluyen ciertos compuestos de renio y molibdeno como se describe, *por ejemplo*, por J.C. Mol en Green Chem. 4 (2002) 5 en pp. 11-12. Ejemplos particulares son sistemas catalizadores que incluyen  $Re_2O_7$  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.

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

En un aspecto adicional de la invención, el éster graso alcoxilado del primer aspecto comprende un producto elaborado por reacción de un ácido monoinsaturado  $C_{10}$ - $C_{17}$  derivado de metátesis, ácido octadeceno-1,18-ácido dioico, o sus derivados éster con uno o más óxidos de alquileo en presencia de un catalizador de inserción.

El derivado éster es preferentemente un alquiléster inferior, especialmente un éster metílico. Los alquilésteres inferiores se generan preferentemente mediante la transesterificación de un triglicérido derivado de la metátesis. Por ejemplo, la metátesis cruzada de un aceite natural con una olefina, seguida de la eliminación de productos de metátesis de hidrocarburos insaturados mediante extracción y luego la transesterificación del componente de aceite modificado con un alcohol inferior en condiciones básicas proporciona una mezcla de alquilésteres inferiores insaturados. La mezcla de alquiléster inferior insaturado puede usarse "tal cual" para preparar los alcoxilatos de éster graso de la invención o puede purificarse para aislar ésteres de alquilo particulares antes de hacer alcoxilatos de éster graso.

El experto apreciará que el "derivado de éster" aquí abarca otros equivalentes de acilo, tales como cloruros de ácido, anhídridos de ácido o similares, además de los alquilésteres inferiores mencionados anteriormente.

Los óxidos de alquileo adecuados son los óxidos de alquileo  $C_2$ - $C_4$ , en particular el óxido de etileno, el óxido de propileno y los óxidos de butileno. Se prefieren el óxido de etileno y el óxido de propileno. El óxido de etileno es particularmente preferido. Pueden usarse mezclas o combinaciones de diferentes óxidos de alquileo si se desea generar una distribución aleatoria o un bloque de unidades de óxido de alquileo.

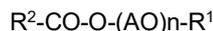
La selección del (los) óxido(s) de alquileo(s) y la proporción usada en relación con la cantidad de ácido o éster derivado de la metátesis depende de las características de desempeño deseadas del producto y es a discreción del experto. Preferentemente,  $n$ , que es el número promedio de unidades de oxialquileo en el éster graso alcoxilado, está en el intervalo de 1 a 100.

Preferentemente, las unidades de óxido de etileno se incorporan para mejorar la hidrofiliidad de la composición en comparación con el ácido o éster derivado de metátesis de partida. Cuando se desea una hidrofiliidad relativamente baja,  $n$  típicamente está en un intervalo de 1 a 5 unidades EO. Para la hidrofiliidad intermedia,  $n$  típicamente está en el intervalo de 5 a 15 unidades EO y para una mayor hidrofiliidad,  $n$  típicamente está en el intervalo de 15 a 50 unidades EO.

Los catalizadores de inserción adecuados se conocen bien. Estos incluyen, por ejemplo, óxidos metálicos modificados o compuestos, tales como óxido de magnesio modificado con aluminio, galio, circonio, lantano u otros metales de transición, hidrotalcitas calcinadas, hidróxidos de aluminio y magnesio calcinados, y similares. Se prefieren los catalizadores de óxido compuesto que comprenden magnesio y aluminio. Por lo general, el ácido graso o éster derivado de la metátesis se hace reaccionar en presencia del (de los) óxido(s) de alquileo y el catalizador de inserción y en condiciones predeterminadas de temperatura y presión, típicamente bajo nitrógeno u otra atmósfera inerte, y luego el producto alcoxilado se aísla y se purifica por métodos conocidos. Para ejemplos particulares de catalizadores de inserción adecuados y detalles del proceso para preparar ésteres grasos alcoxilados mediante inserción de óxido de alquileo, ver las patentes de Estados Unidos núms. 5,817,844, 6,184,400, y 6,504,061. La reacción se considera completa cuando el producto da un análisis satisfactorio. Por ejemplo, en el espectro  $^1\text{H NMR}$ , el desplazamiento químico del grupo metileno localizado en la posición alfa con respecto al carbonilo puede usarse para diferenciar el material de partida sin reaccionar del producto alcoxilado.

Los ésteres grasos alcoxilados elaborados usando el conocido proceso de inserción de óxido de alquileo son únicos debido a la mezcla de partida no convencional de derivados ácidos o ésteres producidos por metátesis de aceites naturales.

Los ésteres grasos alcoxilados del primer aspecto tienen la fórmula:



en donde

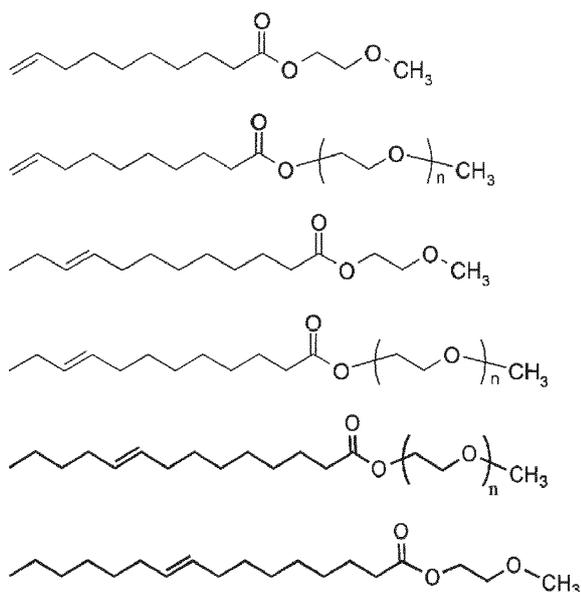
$\text{R}^1$  es  $\text{C}_1\text{-C}_4$  alquilo; AO es  $\text{C}_2\text{-C}_4$  oxialquileo;  $\text{R}^2$  es  $\text{R}^3\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{-}$  o  $\text{R}^1(\text{AO})_n\text{O-CO-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{-}$ ;  $\text{R}^3$  es hidrógeno o  $\text{C}_1\text{-C}_7$  alquilo; y  $n$ , el cual es el número promedio de unidades oxialquileo, tiene un valor en el intervalo de 1 a 100; y en donde cuando  $\text{R}^3$  es  $\text{C}_1\text{-C}_7$  alquilo, el éster graso tiene al menos 1 % en mol de insaturación *trans*- $\Delta^9$ . Preferentemente,  $\text{R}^1$  es metilo. Preferentemente, AO es oxietileno, oxipropileno, o sus combinaciones, con mayor preferencia oxietileno.

En algunas composiciones preferidas,  $n$  tiene un valor en el intervalo de hasta 5 (también denominado en la presente descripción composiciones de "bajo EO"). En otras composiciones preferidas,  $n$  tiene un valor en el intervalo de 5 a 15 (también denominado en la presente descripción composiciones de "medio EO"). En otras composiciones preferidas,  $n$  tiene un valor en el intervalo de 15 a 50 (también denominado en la presente descripción composiciones de "alto EO").

Nota general con respecto a estructuras químicas:

Como reconocerá el experto en la técnica, los productos fabricados de acuerdo con la invención son típicamente mezclas de isómeros *cis* y *trans*. Excepto que se indique de cualquier otra manera, todas las representaciones estructurales proporcionadas en la presente descripción muestran solo un isómero *trans*. El experto en la técnica entenderá que esta convención se usa solo por conveniencia, y que se entiende una mezcla de isómeros *cis* y *trans*, a menos que el contexto lo indique de cualquier otra manera. (La serie "C18-" de productos en los ejemplos más abajo, por ejemplo, son nominalmente isómeros 100 % *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 cuaternarias, no se incluyen generalmente, pero se entienden por el experto a partir del contexto.

Algunos ejemplos específicos de ésteres grasos alcoxilados basados en  $\text{C}_{10}$ ,  $\text{C}_{12}$ ,  $\text{C}_{14}$  y  $\text{C}_{16}$  aparecen más abajo (donde  $n$  generalmente tiene un valor en el intervalo de 1 a 100):



5

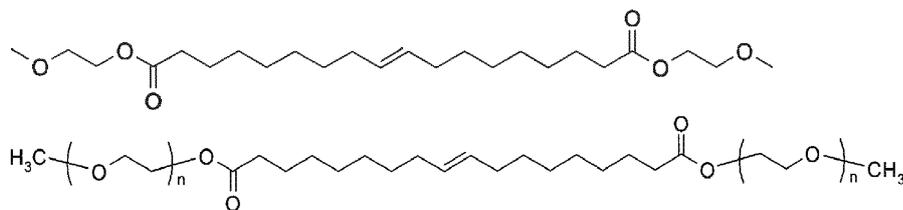
10

15

20

25

Algunos ejemplos específicos de ésteres grasos alcoxilados basados en C<sub>18</sub> (donde n generalmente tiene un valor en el intervalo de 1 a 100):



30

35

40

En otro aspecto inventivo, el éster graso alcoxilado del primer aspecto comprende un producto de reacción de un ácido monoinsaturado C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub> derivado de metátesis, ácido octadeceno-1,18-dioico, o sus derivados de éster con un glicoléter o un glicoléter alcoxilato, opcionalmente en presencia de un catalizador de esterificación o transesterificación, para dar un éster graso alcoxilado.

45

Los glicolésteres adecuados tienen un grupo hidroxilo primario o secundario terminal y una o más funcionalidades de éter. Los éteres de glicol se conocen bien y están disponibles comercialmente en LyondellBasell Industries, Dow Chemical y otros proveedores. Incluyen, por ejemplo, etilenglicol monometil éter, etilenglicol monobutil éter, dietilenglicol monometil éter, dietilenglicol monoetil éter, propilenglicol monometil éter, propilenglicol monopropil éter, dipropilenglicol monometil éter, y similares y mezclas de los mismos. Los glicol éteres particularmente preferidos son etilenglicol monometil éter y dietilenglicol monometil éter.

50

Los alcoxilatos de glicoléter son productos de reacción de glicol éteres y de 1 a 100 equivalentes por grupo hidroxilo de un óxido de alqueno, preferentemente óxido de etileno, óxido de propileno, o sus combinaciones. El óxido de etileno (y los etoxilatos de glicol éter resultantes) son particularmente preferidos. Cuando se desea una hidrofiliicidad relativamente baja, el número promedio de unidades de oxietileno, n, típicamente está en el intervalo de 1 a 5 unidades EO. Para la hidrofiliicidad intermedia, n típicamente está en el intervalo de 5 a 15 unidades EO, y para una mayor hidrofiliicidad, n típicamente está en el intervalo de 15 a 50 unidades EO. El grado y el tipo de alcoxilación se controlan fácilmente para proporcionar el grado deseado de hidrofiliicidad en el segmento de oxialqueno. Los reactivos pueden calentarse, con o sin un catalizador en condiciones efectivas para esterificar o transesterificar el ácido o éster de partida con el glicol éter o el glicol éter alcoxilato. La temperatura de reacción está típicamente en el intervalo de 80 °C a 300 °C, preferentemente de 100 °C a 150 °C, y con mayor preferencia de 110 °C a 135 °C.

55

60

Las cantidades relativas de glicol éter o alcoxilato de glicoléter y ésteres o reactivos ácidos usados dependen de la estequiometría deseada y se dejan a discreción del experto. Típicamente, se usa suficiente cantidad de glicol éter o alcoxilato de glicoléter para reaccionar con la mayoría o con todos los grupos éster o ácido disponibles en el otro reactivo. Un intervalo preferido es de 0.8 a 2.0, con mayor preferencia de 0.8 a 1.2 equivalentes de glicol éter o alcoxilato de glicoléter por ácido o éster equivalente en el ácido monoinsaturado C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub> ácido octadeceno-1,18-dioico, o un derivado éster del mismo. La reacción para formar el éster graso alcoxilado puede llevarse a cabo bajo un flujo de nitrógeno o al

65

vacío para eliminar el alcohol o el agua liberados. La reacción se considera completa cuando el producto proporciona un análisis satisfactorio mediante el espectro de  $^1\text{H}$  NMR u otra técnica adecuada.

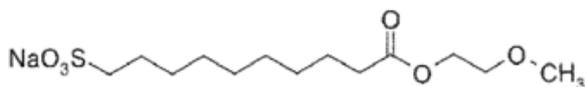
5 En otro aspecto, el éster graso alcoxilado del primer aspecto comprende un producto de reacción de un ácido monoinsaturado derivado de metátesis  $\text{C}_{10}\text{-C}_{17}$  o ácido octadeceno-1,18-dioico con uno o más óxidos de alquileo para dar un alcoxilato de ácido graso, seguido de eterificación del alcoxilato de ácido graso. Cuando se usa un ácido graso como reactivo, la reacción de alcoxilación puede no catalizarse o catalizarse como se conoce en la técnica. La eterificación del alcoxilato de ácido graso también se realiza usando catalizadores y procesos conocidos. Normalmente, el grupo hidroxilo terminal del alcoxilato de ácido graso reacciona con un haluro de alquilo (*por ejemplo*, cloruro de metilo, yoduro de metilo) o sulfato de dialquilo (*por ejemplo*, sulfato de dimetilo) en presencia de una base fuerte (*por ejemplo* sodio, hidruro de sodio, hidróxido de potasio).

15 Los ésteres grasos alcoxilados del primer aspecto y sus derivados tienen insaturación que puede ser sulfonada o sulfatada si se desea. La sulfonación se realiza mediante métodos bien conocidos, incluida la reacción de la olefina con trióxido de azufre. La sulfonación puede llevarse a cabo opcionalmente usando un solvente inerte. Ejemplos no limitantes de solventes adecuados incluyen  $\text{SO}_2$  líquido, hidrocarburos e hidrocarburos halogenados. En un enfoque comercial, se usa un reactor de película descendente para sulfonar continuamente la olefina usando trióxido de azufre. Otros agentes de sulfonación pueden usarse con o sin el uso de un solvente (*por ejemplo*, ácido clorosulfónico, ácido sulfúrico fumante), pero el trióxido de azufre es generalmente el más económico. Las sultonas, que son productos inmediatos de la reacción de olefinas con  $\text{SO}_3$ , ácido clorosulfónico y similares pueden someterse posteriormente a una reacción de hidrólisis con sosa cáustica acuosa para obtener mezclas de alquilsulfonatos e hidroxialcanosulfonatos. Los métodos adecuados para sulfonar olefinas se describen en las patentes de Estados Unidos núms. 3,169,142; 4,148,821; y en la publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos núm. 2010/0282467.

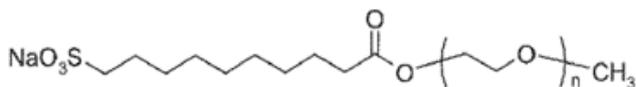
25 La sulfonación se logra combinando una olefina en agua (y generalmente un cosolvente como el isopropanol) con al menos un equivalente molar de un agente de sulfitación usando métodos bien conocidos. Los agentes de sulfitación adecuados incluyen, por ejemplo, sulfito de sodio, bisulfito de sodio, metabisulfito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

Productos sulfonados o sulfitados ilustrativos (donde n generalmente tiene un valor en el intervalo de 1 a 100):

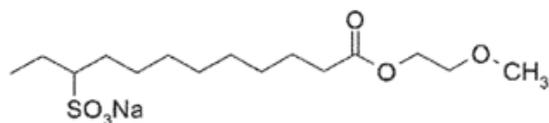
35



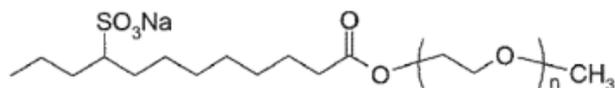
40



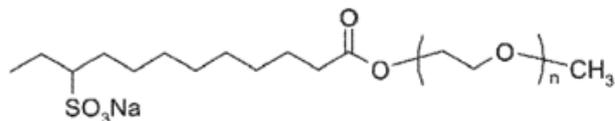
45



50



55



60

65 Los ésteres grasos alcoxilados del primer aspecto y sus derivados sulfonados o sulfitados del segundo aspecto pueden incorporarse en muchas composiciones para su uso, por ejemplo, como surfactantes, emulsionantes, agentes de sensación para la piel, formadores de película, modificadores reológicos, biocidas, potenciadores de biocidas, solventes, agentes liberadores y acondicionadores. Las composiciones encuentran valor en diversos usos finales, como el cuidado personal (productos de limpieza líquidos, barras de acondicionamiento, productos para el cuidado bucal), productos para

el hogar (detergentes para ropa líquidos y en polvo, suavizantes de telas líquidos y en láminas, limpiadores fuertes y suaves de superficies, sanitizantes y desinfectantes) y limpiadores industriales o institucionales.

5 El éster graso alcoxilado del primer aspecto y el derivado del segundo aspecto pueden usarse en polimerizaciones de emulsión, incluidos los procesos para la fabricación de látex. Pueden usarse como surfactantes, agentes humectantes, dispersantes o solventes en aplicaciones agrícolas, como ingredientes inertes en pesticidas, o como adyuvantes para el suministro de pesticidas para la protección de cultivos, hogar y jardín, y aplicaciones profesionales. El éster graso alcoxilado del primer aspecto y el derivado del segundo aspecto también pueden usarse en aplicaciones de yacimientos petrolíferos, incluidos los productos químicos de transporte, producción, estimulación y perforación de petróleo y gas, usos de mejora y cumplimiento de reservorios y espumantes especiales. El éster graso alcoxilado del primer aspecto y el derivado del segundo aspecto también son valiosos como moderadores de espuma o dispersantes para la fabricación de yeso, paneles de cemento, aditivos para concreto y espumas para combatir incendios. El éster graso alcoxilado del primer aspecto y el derivado del segundo aspecto pueden usarse como coalescentes para pinturas y recubrimientos, y como adhesivos a base de poliuretano.

15 En el procesamiento de alimentos y bebidas, el éster graso alcoxilado del primer aspecto y el derivado del segundo aspecto pueden usarse para lubricar los sistemas de transporte utilizados para llenar los contenedores. Cuando se combina con peróxido de hidrógeno, el éster graso alcoxilado del primer aspecto y el derivado del segundo aspecto pueden funcionar como desinfectantes y agentes desinfectantes de baja espumación, reductores de olores y como agentes antimicrobianos para limpiar y proteger los equipos de procesamiento de alimentos o bebidas. En aplicaciones industriales, institucionales y de lavandería, el éster graso alcoxilado del primer aspecto y el derivado del segundo aspecto, o su combinación con peróxido de hidrógeno, pueden usarse para eliminar la suciedad y desinfectar las telas y como composiciones antimicrobianas formadoras de película en superficies duras.

25 Los siguientes ejemplos ilustran de manera resumida la invención. Los expertos en la técnica reconocerán muchas variaciones que están dentro del alcance de las reivindicaciones (los ejemplos que no se incluyen en las reivindicaciones se dan solo con fines comparativos).

Síntesis de materia prima:

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



40 Los procedimientos de la publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos núm. 2011/0113679 se usan para generar materias primas C10-0 y C12-0 de la siguiente manera:

45 Ejemplo 1A: Metátesis cruzada de aceite de soja y 1-buteno. Un reactor Parr de 19 litros (5 galones) con camisa de acero inoxidable, limpio y seco, provisto con un tubo de inmersión, agitador superior, serpentines internos de enfriamiento/calentamiento, sonda de temperatura, válvula de toma de muestras y la válvula de descarga se purga con argón a 0.10 MPa (15 psig). 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 19 litros (5 galones) durante 1 h) se añade 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 del espacio libre de 0.23 MPa (33 psig), > 99 % en peso) y se vuelve a presurizar a 0.10 MPa (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 bajo 0.12-0.19 MPa (18-28 psig) de 1-buteno hasta que se transfieren al reactor 3 mol de 1-buteno por enlace SBO olefínico (~ 2.2 kg de 1-buteno durante 4-5 h).

55 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 SBO olefínico). La mezcla de catalizador se añade al reactor a través del tubo de inmersión del reactor al presurizar el espacio libre dentro del recipiente Fischer-Porter con argón a 0.34-0.41 (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 libre.

60 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 generalmente continúa con 1.73 kg de SBO y 3 moles de 1-buteno/doble enlace de SBO. Una alícuota de la mezcla de producto se transesterifica con metóxido de sodio en metanol como se describió anteriormente. Los productos (por GC) son: metil 9-decenoato (24 % en peso), metil 9-dodecenoato (18 % en peso), dimetil 9-octadecenoato (2 % en peso) y metil 9-octadecenoato (2 % en peso).

15 Ejemplo 1C. El procedimiento del Ejemplo 1A generalmente continúa con 1.75 kg de SBO y 3 moles de 1-buteno/doble enlace de SBO. Una alícuota de la mezcla de producto se transesterifica con metóxido de sodio en metanol como se describió anteriormente. Los productos (por GC) son: metil 9-decenoato (24 % en peso), metil 9-dodecenoato (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 continúa con 2.2 kg de SBO y 3 moles de 1-buteno/doble enlace de SBO. Adicionalmente, 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 de triglicéridos modificados. Un matraz de fondo redondo de 12 l equipado con una barra de agitación magnética, una manta térmica y un controlador de temperatura se carga con los productos de reacción combinados de los Ejemplos 1A-1D (8.42 kg). Se fija un condensador de enfriamiento con una entrada de vacío al cuello medio del matraz y se conecta al condensador un matraz receptor. Los hidrocarburos volátiles (olefinas) se eliminan del producto de reacción mediante destilación al vacío. Temperatura del recipiente: 22°C-130 °C; temperatura de la cabeza de destilación: 19°C-70 °C; presión: 266.6-21.3 mPa (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").

35 Ejemplo 1F. Metanólisis de triglicéridos modificados. Un matraz de fondo redondo 12 l equipado con una barra de agitación magnética, condensador, manta térmica, sonda de temperatura y adaptador de gas se carga con metóxido de sodio en metanol (1 % p/p, 4.0 l) y la mezcla de productos no volátiles producida en el Ejemplo 1E (5.34 kg). La mezcla heterogénea de color amarillo 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.

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 es de 5 cm x 91 cm (2" x 36") y contiene monturas de 0.41 cm (0.16") de acero inoxidable Pro-Pak™ (Cannon Instrument Co.). La columna se une a una cabeza de destilación fraccionada en la que se ajusta un matraz de 1 l pesado previamente para colectar las fracciones. La destilación se realiza al vacío (13.3-16.0 mPa (100-120 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).

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.

#### Conversión de metil éster a ácido graso

Los ésteres metílicos C10-0, C12-0, C16-0 y Mix-0 se convierten en sus respectivos ácidos grasos C10-36, C12-39, C16-3 y Mezcla-67. Una mezcla de hidróxido de potasio en glicerina (16-17 % en peso) se carga en un matraz equipado con un agitador superior, termopar y rociado de nitrógeno y la solución se calienta a 100 °C. Luego se añade el éster metílico. Se usa un exceso de KOH (2-4 moles por mol de éster metílico). Para los monoésteres, la relación molar es más cercana a 2 y para los diésteres es aproximadamente 4. La temperatura se eleva a 140 °C y el calentamiento continúa hasta que el análisis de cromatografía de gases indica una conversión completa. Se agrega agua desionizada para dar una relación en peso de la mezcla de producto en agua de aproximadamente 1.5. La solución se calienta a 90 °C para fundir cualquier producto que pueda haberse solidificado. Se añade ácido sulfúrico acuoso (30 %) y se mezcla y las capas se dejan separar. La capa acuosa se decanta. La capa de ácido graso se lava con agua desionizada hasta que el lavado acuoso es neutro. El contenido de agua y el valor ácido se miden típicamente.

#### Polietilenglicol monometil éteres.

El dietilenglicol monometil éter (2522 g) y el hidróxido de potasio (21.0 g) se cargan en un reactor de presión de acero inoxidable 316. El reactor se sella y se calienta a 90 °C. La mezcla se extrae al vacío a 90-95 °C por debajo de 500 ppm de agua (por valoración Karl Fischer). El reactor se purga con nitrógeno antes de agregar óxido de etileno (OE). Se agrega suficiente OE para obtener el intervalo de peso molecular deseado a 145-160 °C mientras se mantiene la presión del reactor por debajo de 0.55 MPa (80 psi). Una vez que se completa la adición de OE, la mezcla de reacción se mantiene a ~150 °C durante 1 hora o hasta que la presión se alinea. El producto se enfría y se determina su índice de hidroxilo.

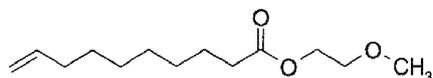
Los productos preparados usando este procedimiento general tienen un promedio de 6, 8, 11, 15, 24 o 27 moles de óxido de etileno por mol de glicoléter de partida.

Esterificación de ácidos grasos para preparar productos eFAME.

5

C10-8: Éster metílico del ácido graso etoxilado C10 ("eFAME")

10



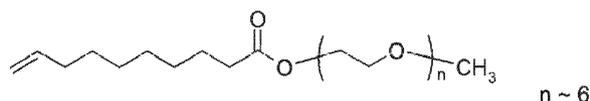
15

El ácido graso C10-36 (196.7 g, 1.117 mol) se carga en un matraz de fondo redondo equipado con un agitador superior, una trampa Dean-Stark, un condensador de reflujo, un termopar, una manta térmica y un controlador de temperatura. Se añaden 2-metoxietanol (170.0 g) y tolueno (500 ml). La mezcla se calienta a 124 °C mientras se agrega ácido p-toluensulfónico (1.7 g). El agua de reacción comienza a acumularse cuando se alcanza la temperatura deseada. El calentamiento continúa durante 4.5 h y la conversión a eFAME (por <sup>1</sup>H NMR) es de 96 %. (Las señales para los hidrógenos alfa al carbonilo se usan para determinar el grado de conversión). La muestra se extrae para eliminar el tolueno y el exceso de 2-metoxietanol. El tolueno residual se elimina agitando a 150 °C al vacío (0.1-0.7 kPa (1-5 mm Hg)) con un rociado de nitrógeno bajo.

20

C10-9: C10 6EO eFAME

25



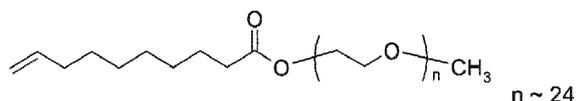
30

El procedimiento usado para preparar C10-8 generalmente es seguido de ácido graso C10-36 (111.2 g, 0.631 mol), polietilenglicol monometil éter (188.5 g, 0.631 mol, promedio de aproximadamente 6 unidades EO), tolueno (500 ml) y ácido p-toluensulfónico (3.0 g). El calentamiento continúa durante 10 h y la conversión a eFAME es de 96 % (mediante cromatografía de permeación en gel, "GPC"). La desaparición del ácido graso C10-36 se usa para medir la conversión. La muestra se extrae y los restos de tolueno se eliminan agitando a 150 °C durante 3-6 h bajo vacío (0.1-0.7 kPa (1-5 mm Hg)) con un bajo rociado de nitrógeno.

35

C10-11: C10 24EO eFAME

40

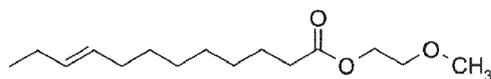


45

El procedimiento usado para preparar C10-9 generalmente continúa con ácido graso C10-36 (45.0 g, 0.256 mol), polietilenglicol monometil éter (267.0 g, 0.256 mol, promedio de aproximadamente 24 unidades EO), tolueno (500 ml) y ácido p-toluensulfónico (3.0 g). Después de calentar 24 h, la conversión (por GPC) es de 97 %. El producto se elimina y se purifica como se describió previamente.

50

C12-8: C10 eFAME



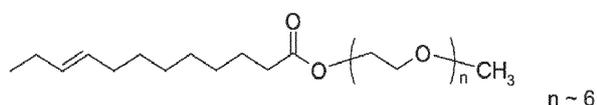
55

El procedimiento usado para preparar C10-8 generalmente se continúa usando ácido graso C12-39 (208.0 g, 1.022 mol), 2-metoxietanol (162.0 g), tolueno (500 ml) y ácido p-toluenosulfónico (1.7 g). Después de 3 h, la conversión es del 98 % por <sup>1</sup>H NMR. El producto se elimina y se purifica como se describió anteriormente.

60

C12-9: C12 6EO eFAME

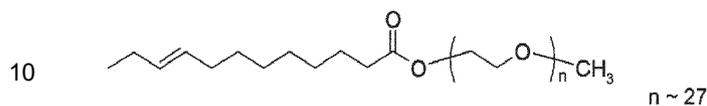
65



El procedimiento usado para preparar C10-9 generalmente continúa con ácido graso C12-39 (128.5 g, 0.631 mol), polietilenglicol monometil éter (191.0 g, promedio de aproximadamente 6 unidades de EO), tolueno (500 ml) y ácido p-toluensulfónico (1.5 g). El calentamiento continúa durante 12 h y la conversión a eFAME es de 94 % (por GPC). La muestra se extrae y se purifica como se describió anteriormente.

5

C12-11: C12 27EO eFAME

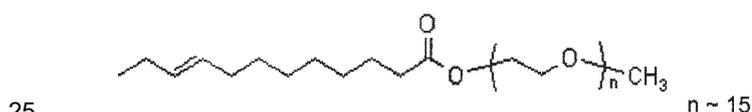


15 El procedimiento usado para preparar C10-11 generalmente continúa con ácido graso C12-39 (51.9 g, 0.255 mol), polietilenglicol monometil éter (297.0 g, 0.254 mol, promedio de aproximadamente 27 unidades EO), tolueno (500 ml) y ácido p-toluensulfónico (3.0 g, añadido en dos porciones). Después de calentar 72 h, la conversión (por GPC) es de 95 %. El producto se elimina y se purifica como se describió previamente.

15

C12-49: C12 15EO eFAME

20

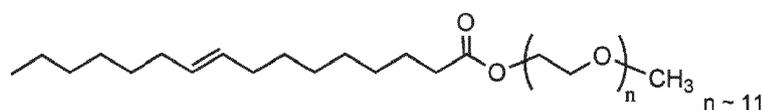


30 El procedimiento usado para preparar C10-11 generalmente continúa con ácido graso C12-39 (34.5 g, 0.179 mol), polietilenglicol monometil éter (127.8 g, 0.182 mol, promedio de aproximadamente 15 unidades EO), xilenos (500 ml) y ácido p-toluensulfónico (2.67 g, agregado en dos porciones). Después de calentar 16 h, el catalizador se neutraliza con metóxido de sodio y la mezcla de reacción se filtra a través de tierra de diatomeas. El filtrado se elimina y el producto se purifica como se describió anteriormente.

30

C16-8: C16 11EO eFAME

35



40 El procedimiento usado para preparar C10-11 generalmente continúa con ácido graso C16-3 (50.0 g, 0.196 mol), polietilenglicol monometil éter (106.0 g, 0.199 mol, promedio de aproximadamente 11 unidades EO), tolueno (500 ml) y ácido p-toluensulfónico (3.0 g). Después de calentar 7 h, la reacción se juzga completa sobre la base de la espectroscopia de  $^1\text{H}$  NMR. El catalizador se neutraliza con metóxido de sodio y la mezcla de reacción se filtra a través de tierra de diatomeas. El filtrado se elimina y el producto se purifica como se describió anteriormente.

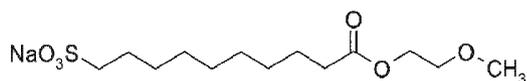
40

45

Sulfitación de olefinas:

C10-29: C10 eFAME Sulfonato

50



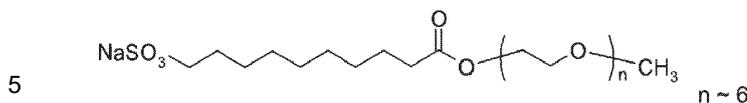
55 Un matraz de fondo redondo equipado con barra de agitación, termopar, manta térmica, controlador de temperatura y sonda de pH se carga con bisulfito de sodio (como  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , 27.5 g) y agua desionizada (120.0 g). El pH se ajusta a 6.6 agregando hidróxido de sodio (11.6 g). La mezcla se calienta a 75 °C. Se agrega alcohol isopropílico (20.0 g), seguido de *t*-butilperoxibenzoato ("TBB", 50  $\mu\text{l}$ , agregado mediante jeringa). Después de 0.5 h, se agrega lentamente la olefina C10-8 (64.3 g), seguida del TBB restante (225  $\mu\text{l}$ ). El pH se mantiene a  $7.0 \pm 0.1$  con un rociado bajo de  $\text{SO}_2$ . Después de 16 h,  $^1\text{H}$  NMR en  $\text{D}_2\text{O}$  muestra los picos de olefinas. El pH se desplaza a 8.8 y se ajusta a 6.8 con un rociado bajo de  $\text{SO}_2$ , y se agrega más alcohol isopropílico (40 ml) para ayudar con la solubilidad. Después de otras 5 h, el pH nuevamente se eleva y se ajusta a 6.8 con un rociado bajo de  $\text{SO}_2$ . Después de otras 1.5 h,  $^1\text{H}$  NMR indica reacción completa.

55

60

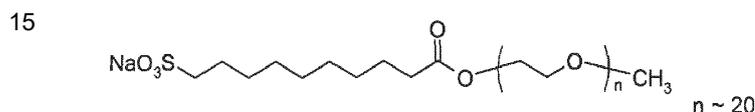
C10-10: C10 6EO eFAME Sulfonato

65



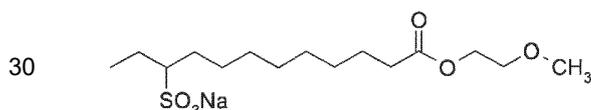
10 El procedimiento usado para preparar C10-29 generalmente se sigue con bisulfito de sodio (26.9 g, como  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), agua desionizada (240.0 g), hidróxido de sodio (11.3 g), alcohol isopropílico (40.0 g), C10-9 (121.8 g, promedio de alrededor de 6 unidades EO) y *t*-butilperoxibenzoato (269  $\mu\text{l}$  total). El pH se mantiene a  $7.0 \pm 0.1$  con un rociado bajo de  $\text{SO}_2$ . Después de 16 h,  $^1\text{H}$  NMR en  $\text{D}_2\text{O}$  muestra una reacción completa.

C10-30: C10 24EO eFAME Sulfonato



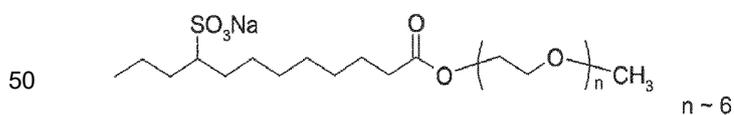
20 El procedimiento usado para preparar C10-29 generalmente se sigue con bisulfito de sodio (11.5 g, como  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), agua desionizada (290.0 g), hidróxido de sodio (4.4 g), C10-11 (145.0 g, promedio de aproximadamente 24 unidades EO) y *t*-butilperoxibenzoato (215  $\mu\text{l}$  en total). El pH se mantiene a  $7.0 \pm 0.1$  con un rociado bajo de  $\text{SO}_2$ . Después de 18 h a  $75^\circ\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  NMR en  $\text{D}_2\text{O}$  muestra una conversión del 93%.

C12-33: C12 eFAME Sulfonato



35 Un matraz de fondo redondo equipado con barra de agitación, termopar, manta térmica, controlador de temperatura y sonda de pH se carga con C12-8 (109.7 g) y alcohol isopropílico (110.0 g). El pH inicial es 6. El contenido se calienta a  $45^\circ\text{C}$ , y se agrega *t*-butilperoxibenzoato (2.0 ml). Por separado, se disuelve bisulfito de sodio (como  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , 41.5 g) y sulfito de sodio (8.0 g) en agua desionizada (137.5 g). Esta solución se añade gota a gota a la mezcla de olefinas. Un precipitado se forma inicialmente, pero luego se disuelve. El pH se ajusta a 7 agregando hidróxido de sodio y la mezcla se agita durante la noche a temperatura ambiente.  $^1\text{H}$  NMR indica que no hay reacción después de tres noches. La mezcla se transfiere a otro recipiente con agua desionizada (362.5 g, sulfito de sodio (2.7 g) y TBB (2.0 ml) y la mezcla se calienta a  $75^\circ\text{C}$  durante 3 h, luego se enfría a temperatura ambiente y se agita durante 2 días.  $^1\text{H}$  NMR muestra 80 % de conversión. La mezcla se recalienta a  $75^\circ\text{C}$  durante 5 h, luego se enfría a temperatura ambiente y se agita durante la noche. No se produce ninguna conversión adicional. El alcohol isopropílico se elimina y se agrega cloroformo para aislar C12-8 sin reaccionar (fase acuosa) del producto sulfonato, C12-33 (fase de cloroformo).

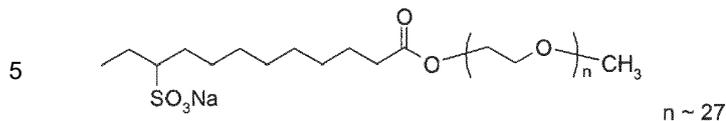
45 C12-10: C12 6EO eFAME Sulfonato



55 El procedimiento usado para preparar C12-33 generalmente se sigue, comenzando con C12-9 (126.0 g, promedio de aproximadamente 6 unidades EO) y alcohol isopropílico (125.0 g). Después de calentar a  $45^\circ\text{C}$ , se agrega TBB (1.2 ml). Una solución preparada disolviendo bisulfito de sodio (25.2 g, como  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) y sulfito de sodio (3.3 g) en agua desionizada (150.0 g) se añade gota a gota a C12-09. El pH se mantiene a aproximadamente 7 con NaOH, y la mezcla se agita durante la noche durante 3 noches con poco cambio por  $^1\text{H}$  NMR. La mezcla se calienta a  $75^\circ\text{C}$  durante 3 h, luego a  $45^\circ\text{C}$  con agitación durante 2 días.  $^1\text{H}$  NMR indica 60 % de conversión. Se agrega TBB (1.0 ml) y la mezcla se calienta a  $75^\circ\text{C}$  durante 5 h, luego se agita a temperatura ambiente durante la noche.  $^1\text{H}$  NMR muestra 70 % de conversión. Se elimina el alcohol isopropílico y se agrega cloroformo para recuperar C12-9 (capa acuosa) sin reaccionar y el producto sulfonato, C12-10 (cloroformo).

C12-32: C12 27EO eFAME Sulfonato

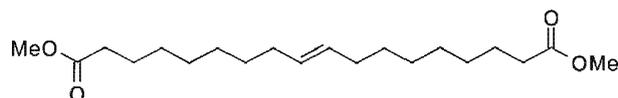
65



10 El aparato habitual se carga con C12-11 (142.8 g, promedio de aproximadamente 27 unidades EO), alcohol isopropílico (89.3 g) y agua desionizada (89.3 g). El pH se ajusta a ~7 con sosa cáustica y se agrega TBB (1.0 g). La mezcla se calienta a 45 °C. Se añade gota a gota una solución que contiene metabisulfito de sodio (10.2 g), sulfito de sodio (2.1 g) y agua desionizada (142.8 g). El pH se ajusta con sosa cáustica según sea necesario. La temperatura se mantiene a 45 °C durante la noche. <sup>1</sup>H NMR no muestra reacción. Se agrega más TBB (1.0 g) y la mezcla se calienta a 75 °C durante 2 h. El pH cae a 6.8, y <sup>1</sup>H NMR muestra alguna formación de sulfonato. La temperatura se reduce a 45 °C y se mantiene durante la noche. <sup>1</sup>H NMR muestra 20 % de conversión. Se agrega más TBB (1.0 g). El pH se ajusta a 6.2 a través del gas SO<sub>2</sub>. La mezcla se calienta a 75 °C y se controla. Después de 3 h, el pH es 5.7 y el <sup>1</sup>H NMR muestra una conversión de 75 %. Después de 5 h, el pH es 5.0 y el <sup>1</sup>H NMR muestra una conversión de 91 %. El pH se ajusta con NaOH a 6.2 cada vez. La mezcla se calienta durante una hora adicional y luego se enfría durante el fin de semana. El alcohol isopropílico se elimina mediante evaporación rotatoria. La <sup>1</sup>H NMR muestra 98 % conversión. La mezcla se diluye con agua desionizada para dar 50% de sólidos.

Síntesis de la materia prima:

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



35 Ocho muestras de metil 9-dodecenoato (10.6 g cada una, ver Tabla 2) se calientan a 50 °C y se desgasifican con argón durante 30 min. Un catalizador de metátesis ([1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno]diclororutenio(3-metil-2-butenilideno)-(triciclohexilfosfina), producto de Materia) se añade al metil 9-dodecenoato (cantidad indicada en la Tabla 2) y se aplica vacío para proporcionar una presión de <0.1 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 2. La "Mezcla-0" es una mezcla 80:20 de isómeros *trans-cis* obtenida a partir de la mezcla de reacción. La cristalización proporciona la alimentación del isómero todo *trans*, "C18-0".

40

Tabla 2. 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	

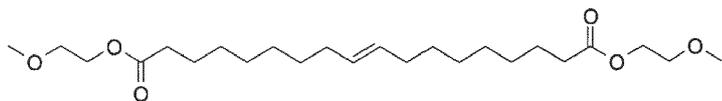
\* ppm mol de catalizador/mol metil 9-dodecanoato

60

Productos eFAME de ésteres dibásicos C18

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

65

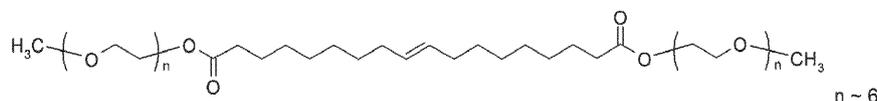


5

Se cargan 2-metoxietanol (109.7 g) y tolueno (250 ml) en un matraz de fondo redondo equipado con un agitador mecánico, una trampa Dean-Stark, un condensador, una entrada de nitrógeno, un termopar, una manta térmica y un controlador de temperatura. Se añade la Mezcla-67 (195.8 g) y ácido p-toluenosulfónico (1.2 g). La mezcla se calienta a 115 °C bajo una ligera purga de nitrógeno y se procede a la destilación. Después de 1 h, la temperatura de reacción alcanza 115 °C, y la destilación se ralentiza. La trampa se drena y la mezcla se enfría hasta temperatura ambiente. Después de reposar durante la noche, la mezcla se recalienta a 120 °C y se mantiene durante 6 h. La cromatografía de gases no muestra presencia de ácido dibásico. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y permanece durante toda la noche bajo una ligera purga de nitrógeno. El tolueno y el 2-metoxietanol se eliminan por evaporación rotatoria y luego al vacío (0.1-0.7 kPa (1-5 mm Hg)) a 150 °C con agitación y un rociado de N<sub>2</sub> bajo. <sup>1</sup>H NMR indica la conversión completa a la Mezcla-17.

Mezcla-18: C18 6EO eFAME (80:20 *trans*-/*cis*-)

20



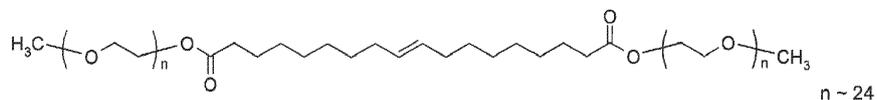
25

El aparato habitual se carga con la Mezcla-67 (101.0 g), polietilenglicol monometil éter (192.2 g, 0.644 mol, promedio de aproximadamente 6 unidades EO en cada extremo) y tolueno (500 ml). Se añade ácido p-toluenosulfónico (1.5 g) y la mezcla se calienta a reflujo. Después de 12.5 h, <sup>1</sup>H NMR indica que la reacción se ha completado. La solución se enfría y se neutraliza con metóxido de sodio (30 % en MeOH, aproximadamente 1 ml). El tolueno se elimina por evaporación rotatoria y luego se elimina por vacío (80 °C, vacío total, 3 h).

30

Mezcla-20: C18 24EO eFAME (80:20 *trans*-/*cis*-)

35



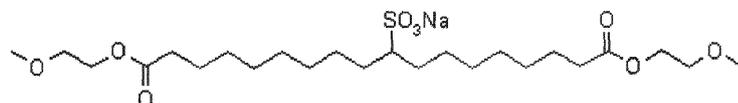
40

El aparato habitual se carga con ácido graso Mezcla-67 (39.0 g, 0.124 mol), poli (etilenglicol) monometil éter (259.0 g, 0.248 mol, promedio de aproximadamente 24 unidades de EO en cada extremo) y tolueno (500 ml). Se agrega ácido p-toluenosulfónico (2.0 g) y la mezcla se calienta a reflujo. Después de 10 h, la <sup>1</sup>H NMR indica > 95 % de conversión. El tolueno se elimina por evaporación rotatoria y luego se elimina por vacío (150 °C, 0.1-0.7 kPa (1-5 mm Hg)) con un rociado de nitrógeno bajo.

45

Mezcla-61: C18 eFAME Sulfonato (80:20 *trans*-/*cis*-)

50



Un matraz de 1 l equipado con agitador mecánico superior, termopar, manta térmica y controlador de temperatura se carga con la Mezcla-17 (106 g) y alcohol isopropílico (300 g). Se agrega *t*-Butilperoxibenzoato (2.0 ml). Por separado, se disuelve bisulfito de sodio (como Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 17.39 g) y sulfito de sodio (0.58 g) en agua desionizada (300 g). Esta solución se añade gota a gota a la mezcla de olefinas. El pH se ajusta a 6.8 mediante la adición de hidróxido de sodio y la mezcla se agita durante 2 días a 75 °C, ajustando el pH después de un primer período de una noche de aproximadamente 3.8 a 6.5. La mezcla de reacción se elimina del alcohol isopropílico elevando la temperatura de la mezcla a 80 °C y rociando con aire. La mezcla se separa en dos capas. La capa superior es una olefina sin reaccionar. Esta capa se recoge y se somete a una segunda reacción de sulfonación comparable a la primera. La olefina sin reaccionar recogida de la segunda reacción de sulfatación se somete a una tercera reacción de sulfatación. Los productos acuosos de las tres reacciones de sulfatación se combinan y se concentran para proporcionar la Mezcla-61 como un producto acuoso (199 g). Humedad: 56.5 %; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 5.0 %. El análisis por <sup>1</sup>H NMR muestra que el producto está libre de olefinas.

60

65 Ensayos de formulación de herbicidas solubles en agua

Los surfactantes candidatos para aplicaciones de herbicidas solubles en agua se examinan como un reemplazo para la porción de mezcla aniónica, no iónica o aniónica/no iónica y se comparan con un estándar industrial conocido para uso en paraquat, una formulación de concentrado de herbicida soluble en agua. Se realiza una prueba de solubilidad en emulsión de manera que los concentrados se diluyen en agua para determinar si la solubilidad es completa.

5 Control: Se agrega paraquat (9.13 g de 43.8 % de material activo) a un vial de vidrio de 20 ml. Se añade un adyuvante de paraquat industrial conocido (2.8 g) y se mezcla vigorosamente durante 30 s. Se agrega agua desionizada (8.07 g) y la mezcla se reanuda durante 30 s. Se agrega 342 ppm de agua estándar (47.5 ml) a un cilindro Nessler de 50 ml, que se cierra y se equilibra en un baño de agua a 30 °C. Una vez que el agua de prueba se equilibra, el paraquat formulado (2.5 ml) se agrega con una pipeta en el cilindro. El cilindro es tapado e invertido diez veces. La solubilidad se registra como completa o incompleta. Los cilindros se dejan reposar y la cantidad (en ml) y el tipo de separación se registran después de 30 minutos, 1 hora, 2 horas y 24 horas. Los resultados de los ensayos de solubilidad aparecen en la Tabla 3 a continuación.

15 Muestra de ensayo aniónico: Se agrega paraquat (4.57 g de 43.8 % de material activo) a un vial de vidrio de 20 ml. Se añaden de ocho a diez moles de surfactante etoxilato de alquilfenol (0.7 g) y se mezclan vigorosamente durante 30 s. Se agrega una muestra de prueba (0.7 g) y la mezcla se reanuda durante 30 s. Se agrega agua desionizada (4.03 g) y la mezcla se reanuda durante 30 s. Se agrega una muestra de 2.5 ml del paraquat formulado a 47.5 ml de agua de dureza de 342 ppm, y la prueba continúa como se describió anteriormente para la muestra de control.

20 Muestra de ensayo no iónico: Se agrega paraquat (4.57 g de 43.8 % de material activo) a un vial de vidrio de 20 ml. Se agrega la muestra de prueba (0.7 g) y se mezcla vigorosamente durante 30 s. Se agrega sulfonato de alquilbenceno lineal sódico ("NaLAS," 0.7 g) y se mezclan durante 30 s. Se agrega agua desionizada (4.03 g) y la mezcla se reanuda durante 30 s. Se agrega una muestra de 2.5 ml del paraquat formulado a 47.5 ml de agua de dureza de 342 ppm y la prueba continúa como se describió anteriormente para la muestra de control.

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

30 Criterios para la solubilidad de la emulsión: Las muestras de prueba deben ser tan buenas o mejores que el control sin separación después de una hora. Cuatro muestras de prueba funcionan tan bien o mejor que el control en el ensayo de estabilidad de la emulsión. Los resultados aparecen en la Tabla 3.

35

Tabla 3: Formulación de herbicidas solubles en agua: Estabilidad de la emulsión, separación de ml										
	Aniónico			No iónico			Adyuvante			Puntuación
Muestra de prueba	sol	1 h	24 h	sol	1 h	24 h	sol	1 h	24 h	
C10-30	S	0	0	D	0.25	0.25	S	0	0	bueno
C12-10	S	0	0	D	Tr	0.25	S	0	0	bueno
45 C12-32	S	0	0	I	0.5	0.5	S	0	0	bueno
C12-33	S	0	0	I	0.25	0.25	S	0	0	bueno
D=dispersable; S=soluble; I=insoluble; Tr=traza.										
50 Resultado de control: Solubilidad: D; 1 h: 0 ml; 24 h: Tr.										

Productos Agrícolas: Emulsionantes aniónicos

55 Las muestras de surfactante aniónico contienen una cantidad relativamente alta de agua (>20 %) y se preparan como concentrados de aceite en agua (EW). Estos se prueban contra los controles que contienen un surfactante estándar o un blanco. Se formula lo suficiente para probar dos durezas del agua (34 ppm y 1000 ppm) para cada una de las tres muestras.

60 Preparación de muestras: El piraflufeno (97.8 % activo, 0.30 g) se combina con Stepan® C-25 (caprilato de metilo/caprato, 7.20 g) y N-metil-2-pirrolidona (1.20 g) y la mezcla se agita magnéticamente hasta que se disuelve. En un recipiente separado, Toximul® 8242 (etoxilato de aceite de ricino, POE 40, producto de Stepan) 0.96 g), Ninex® MT-630F (etoxilato de ácido graso, POE 30, Stepan, 0.19 g), Ninex MT-615 (ácido graso Se mezclan etoxilato, POE 15, Stepan, 0.17 g), solvente aromático 150 (ExxonMobil, 0.37 g) y la muestra aniónica a analizar (0.71 g). Si es necesario, la muestra aniónica se funde en un horno a 50-60 °C antes de combinar con los otros surfactantes. Cuando el piraflufeno se haya disuelto, se

65

## ES 2 726 054 T3

agrega toda la mezcla de surfactante y se agita magnéticamente hasta que sea homogénea. Se agrega lentamente agua desionizada (0.90 g) mezclando para evitar la gelificación. Se anotan y registran los cambios de turbidez.

5 Muestra Control 1: Se sigue el mismo procedimiento, excepto que la muestra aniónica se reemplaza con Ninat® 60L (alquilbencenosulfonato de calcio, Stepan, 0.71 g).

Muestra Control 2: No se incluye Ninato 60 L (o muestra aniónica) y la cantidad de Aromatic 150 se incrementa a 1.08 g. Ensayos de estabilidad de emulsión

10 ASTM E1116-98 (2008) se modifica de la siguiente manera. Los cilindros graduados de fondo plano de 100 ml se cargan con 34 ppm o 1000 ppm de agua (95 ml). Se usa una pipeta Mohr para alimentar concentrado EW a cada cilindro. Los cilindros se tapan y se invierten diez veces, luego se dejan reposar durante 0.5, 1 y 24 h mientras se registra la estabilidad en cada momento como tipo y % de separación.

15 La espontaneidad se registra de acuerdo con los siguientes criterios: (1) pobre: nube de emulsión muy delgada con mayor separación de gotitas de aceite; (2) justo: nube de emulsión delgada con separación menor de gotitas de aceite; (3) bueno: la nube de emulsión delgada alcanza la parte inferior del cilindro sin separación de ningún tipo; (4) excelente: la nube de emulsión gruesa alcanza la parte inferior del cilindro sin separación de ningún tipo.

20 Los resultados se proporcionan en la Tabla 4. Cada una de las muestras reportadas en la tabla se califica como "buena" en general como un surfactante aniónico.

25

Tabla 4. Desempeño como un emulsionante aniónico: % Separación							
	34 ppm de agua			1000 ppm de agua			
	Espon.	1 h	24 h	Espon.	1 h	24 h	
30	Control 1	G	<0.2 C	1.3 C	G	<0.2 C	1.3 C
	Control 2	F	4 C	4.4 C	F	4 C	4.4 C
35	C10-30	F	3.8 C	4 C	F	2.8 C	3 C
	C12-10	F+	4 C	4.1 C	F+	3.8 C	4 C
	C12-32	F+	3 C	3.2 C	F+	2.9 C	3.2 C
40	C12-33	F+	3.2 C	4 C	F+	3.9 C	4.1 C
	Mezcla-61	F	3.8 C	4 C	F	3.7 C	3.9 C
45	"C" denota la separación en forma de una crema, no un aceite cremoso o un aceite.						
	"Espon."=Espontaneidad o aparición, calificada como E (excelente), G (buena), F (buena), P (mala).						
	Control 1=aniónico nativo; control 2=sin emulsionante aniónico.						

50 Productos Agrícolas: Emulsionantes no iónicos

Las muestras no iónicas contienen una cantidad baja de agua (<1 %) y se preparan como concentrados emulsionables (EC) con tres pesticidas que usan dos sistemas de solventes diferentes. En la serie de solventes aromáticos, la muestra no iónica reemplaza a Toximul® 8240 (etoxilato de aceite de ricino, 36 POE, Stepan) y en la serie de solventes Hallcomid™ (N,N-dimetilcaprilamida/N,N-dimetilcapramida, Stepan), la muestra no iónica reemplaza a Ninex® MT-630F. Las cantidades preparadas son suficientes para probar dos durezas del agua (34 ppm y 1000 ppm) para cada una de las tres muestras.

60 Serie de solventes aromáticos.

Preparación de muestras: Ninat® 60E (alquilbencenosulfonato de calcio, Stepan) y la muestra de prueba se agitan hasta que son homogéneas. Si es necesario, el surfactante no iónico se funde en un horno a 50-60 °C antes de su combinación con Ninat 60E. Los controles 1-3 se realizan usando Toximul 8240 en las cantidades indicadas en lugar de la muestra no iónica.

## ES 2 726 054 T3

### Formulaciones:

1. Bifentrina, 240 g/l (2.99 g), Aromatic 100 (ExxonMobil, 8.05 g), Ninate 60E (0.38 g) y muestra no iónica o Toximul 8240 (0.58 g).
2. Éster 2,4-D, 480 g/l (8.90 g), Exxsol® D-110 (ExxonMobil, 2.50 g), Ninate 60E (0.36 g) y muestra no iónica o Toximul 8240 (0.24 g).
3. Tebuconazol, 360 g/l (4.45 g), N-metil-2-pirrolidona (6.35 g), Ninate 60E (0.48 g), muestra no iónica o Toximul 8240 (0.72 g).

10 Serie de solventes Hallcomid.

Preparación de muestras: Los surfactantes se combinan y se agitan hasta que son homogéneos, con la muestra no iónica fundida si es necesario antes de la combinación. Los controles 1-3 se realizan usando Ninex MT-630F en las cantidades indicadas en lugar de la muestra no iónica.

15

### Formulaciones:

1. Bifentrina, 240 g/l (2.99 g), Hallcomid M-8-10 (8.29 g), Ninate 60E (0.09 g), Toximul 8320 (0.22 g), Toximul 8242 (0.29 g) y muestra no iónica o Ninex MT 630F (0.13 g).
2. Diéster 2,4-D, 480 g/l (8,90 g), Hallcomid M-8-10 (2,38 g), Ninate 60E (0,09 g), Toximul 8320 (0.22 g), Toximul 8242 (0.29 g) y no iónico muestra o Ninex MT-630F (0.13 g).
3. Tebuconazol, 360 g/l (4.45 g), Hallcomid M-8-10 (6.83 g), Ninate 60E (0.09 g), Toximul 8320 (0.22 g), Toximul 8242 (0.29 g) y muestra no iónica o Ninex MT 630F (0.13 g).

25 Ensayos de estabilidad de emulsión

ASTM E1116-98 (2008) se modifica de la siguiente manera. Los cilindros graduados de fondo plano de 100 ml, se cargan con 34 ppm o 1000 ppm de agua (95 ml). Se usa una pipeta Mohr para alimentar concentrado EW a cada cilindro. Los cilindros se tapan y se invierten diez veces, luego se dejan reposar durante 0.5, 1 y 24 h mientras se registra la estabilidad en cada momento como tipo y % de separación. La espontaneidad se evalúa como se describió para probar emulsionantes aniónicos.

30

Los resultados con ambos sistemas de solventes se proporcionan en las Tablas 5A, 5B y 6. Cada muestra reportada en las tablas se califica como "buena" en general como un surfactante no iónico.

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 726 054 T3

Tabla 5A. Desempeño como un surfactante no iónico: Solventes aromáticos								
5	pesticida	34 ppm de agua			1000 ppm de agua			
		Espon.	1 h	24 h	Espon.	1 h	24 h	
10	Control 1	Bifentrina	G	2.5 C	3 C, 1 CO, 1 O	G	2 C	2 C, 1 CO, 1 O
		2,4-D	F	2.5 O	5 O	F	4.8 O	5 O
		Tebucon.	F	1.6 C	3 C, 2 OC	G	1.8 C	1.5 C, 2.5 OC
15								
20	C10-8	Bifentrina	P	6.5 CO	3 C, 3 O	P	6.5 CO	2 C, 4 O
		2,4-D	P	3.5 CO	4 CO	P	4 CO	5 CO
		Tebucon.	P	2 C	2 C	P	2 C	2 C
25	C10-9	Bifentrina	P	2 O	5 O	P	6 O	6 O
		2,4-D	P	4 O	5 O	P	4 O	5 O
		Tebucon.	P	2 C	2 C	P	2 C	3 C
30	C10-11	Bifentrina	F-	5.2 C	5 C, 1 O	F-	6 C	4.5 C, 0.5 O
		2,4-D	F-	4 C	6 C	F-	3 C	4.8 C
		Tebucon.	P	2 S	3.5 S, 0.5 C	P	2 S	3S
35								
40	C12-8	Bifentrina	P	4.5 CO	4 CO, 1 O	P	4 CO	4 CO, 1 O
		2,4-D	P	3.5 O	4 CO	P	5 O	5 CO
		Tebucon.	P	3 FS	4 FS	P	2.8 FS	3 FS
45	C12-9	Bifentrina	F	3 O, 2 C	5 O	F	5 O, 1 C	5 O
		2,4-D	P	2 O	4 O	P	4.8 O	5 O
		Tebucon.	P	2 OS	3.5 OS	P	3 OS	3.8 OS
50	C12-11	Bifentrina	F-	5.1 C	6.2 C	F-	6.5 C	6 C
		2,4-D	F-	4.9 C	6.5 C	F-	4.5 C	5 C
		Tebucon.	P+	1.2 OS	2 OS, 1 C	P+	2.1 OS	3 CO
55	Espontaneidad: G=bueno; F=justo; P=pobre. Apariencia: C=cremoso; CO=aceite cremoso; O=aceite; OC=crema oleosa; S=sedimento; FS=sedimento escamoso; OS=sedimento oleoso. Los números son cantidades en ml. El control 1 reemplaza la muestra de prueba con Toximul 8240 (etoxilato de aceite de ricino).							

ES 2 726 054 T3

Tabla 5B. Desempeño como un surfactante no iónico: Solventes aromáticos (continuación)								
		34 ppm de agua			1000 ppm de agua			
pesticida		Espon.	1 h	24 h	Espon.	1 h	24 h	
5								
10	Control 1	Bifentrina	G	2.5 C	3 C, 1 CO, 1 O	G	2 C	2 C, 1 CO, 1 O
		2,4-D	F	2.5 O	5 O	F	4.8 O	5 O
		Tebucon.	F	1.6 C	3 C, 2 OC	G	1.8 C	1.5 C, 2.5 OC
15								
20	C16-8	Bifentrina	G	no sep	2.5 C	G	5.6 CO	6.5 CO
		2,4-D	G	1 C	4 C	F	3.7 CO	5 O
		Tebucon.	P	2 CO	2.5 O, 2.5 CO	P	2 C	3 CO
25	Mezcla-17	Bifentrina	VP	5.5 CO	1 O, 5 CO	VP	4.5 CO	4 O, 1 CO
		2,4-D	VP	6 C	6 C	VP	4.2 CO	4 CO
		Tebucon.	P	2 GC	3 GC	P	2.1 GC	3 GC
30	Mezcla-18	Bifentrina	P	3.4 CO	6.5 C	P	5 CO	5 O
		2,4-D	P	6.5 C	8 C	P	4 CO	4 CO
		Tebucon.	P	2 C	2 CO, 3 C	P	2.2 C	3.5 CO
35								
40	Mezcla-20	Bifentrina	P	6.8 C	6.9 C	P	7 C	5.2 C
		2,4-D	P	4.5 C	3 CO, 4 C	P	5 C	1 CO, 4 C
		Tebucon.	P	2 O	3 CO, 4 C	P	2 O	2 O, 1 FC
45	Espontaneidad: G=bueno; F=justo; P=pobre, VP=muy pobre. Apariencia: C=cremoso; CO=aceite cremoso; O=aceite; OC=crema oleosa; FC=crema escamosa; GC=crema arenosa; S=sedimento; FS=sedimento escamoso; OS=sedimento oleoso. Los números son cantidades en ml. El control 1 reemplaza la muestra de prueba con Toximul 8240 (etoxilato de aceite de ricino).							
50								
55								
60								
65								

Tabla 6. Desempeño como un surfactante no iónico: Solvente Hallcomid								
5	pesticida	34 ppm de agua			1000 ppm de agua			
		Espon.	1 h	24 h	Espon.	1 h	24 h	
10	Control 2	Bifentrina	G	6 OC	6 O	G	6 OC	6 O
		2,4-D	F	5 C	9.8 C	F	5.5 C	9.5 C
		Tebucon.	G	1 C	4 C	G	1 C	4 C, 4 CO
15	C10-8	Bifentrina	P	15 C	2 OC, 4 O	P	15 C	2 OC, 5 O
		2,4-D	G	7 C	10 C	G	8 C	10 C
		Tebucon.	F	3 C	7 C	F	3 C	7 C
20	C10-9	Bifentrina	F	10 C	2 OC, 5 O	F	9 C	7 O
		2,4-D	G	7 C	9 C	G	7 C	9 C
25		Tebucon.	F	2 C	6 C	F	2 C	9 C
30	C12-8	Bifentrina	F	11 C	6 O	F	9 CO	6 O
		2,4-D	F+	6 C	8.2 C	F+	6 C	7.5 C
		Tebucon.	G-	2 C	3.5 C, 2 O	G-	2 C	4 C, 2 O
35	C12-9	Bifentrina	F	8 C	6 O	F	7.5 C	6 O
		2,4-D	F+	7 C	8.8 C	F+	6 C	8 C
		Tebucon.	F+	3 C	5.5 CO	F+	2 C	6 CO
40	Mezcla-17	Bifentrina	E	no sep	no sep	F	11.8 C	3 O, 3 HO
		2,4-D	F	6 C	9.5 C	G	6.5 C	7.5 C
		Tebucon.	G	2.5 C	6 C	G	2.5 C	6 C
45	Mezcla-18	Bifentrina	G	no sep	no sep	P	10 C	3 O, 3 CO
		2,4-D	F	6 C	9 C	F	6.5 C	8 C
50		Tebucon.	F	3.2 C	2 O, 3.5 C	F	3.9 C	2 O, 4 C
55	Mezcla-20	Bifentrina	G	no sep	no sep	G	5 CO	1 O, 5 CO
		2,4-D	F	5 C	10.5 C	F	5.2 C	9 C
		Tebucon.	F	3 C	2.5 C	F	2 C	1.2 CO
60	Espontaneidad: E=excelente; G=bueno; F=justo; P=pobre. Apariencia: C=cremoso; CO=aceite cremoso; O=aceite; HO=aceite nebuloso; OC=crema oleosa; S=sedimento; FS=sedimento escamoso; OS=sedimento oleoso. Los números son cantidades en ml. El control 2 reemplaza la muestra de prueba con Ninex MT-630F (etoxilato de ácido graso).							

## Análisis de solventes agroquímicos: Solubilidad activa

La fuerza de solvencia de los posibles solventes agroquímicos se evalúa identificando el nivel de solubilidad de cuatro pesticidas estándar en el solvente por porcentaje en peso: Ácido 2,4-D, imidacloprid, trifluralina y tebuconazol. El ensayo se realiza usando un vial de 4 ml con un agitador magnético y una muestra de solvente pesada con precisión de 2 a 2.2 g. El material activo también se pesa con precisión antes de la adición. Las cantidades iniciales de material activo son aproximadamente: 2,4-D: 0.3 g; imidacloprid: 0.02 g; trifluralina: 0.5 g; tebuconazol: 0.3 g. El solvente y el pesticida activo se combinan, se dejan mezclar durante 1 hora a temperatura ambiente y luego se inspeccionan para detectar la presencia de material activo no disuelto. Se agrega material activo adicional en incrementos apropiadamente pequeños hasta que ya no se disuelva completamente. Esta mezcla se agita luego durante 24 h a temperatura ambiente y si el activo se ha disuelto completamente, se agrega un ingrediente activo adicional y la mezcla se agita otras 24 h a temperatura ambiente. El porcentaje de solubilidad se registra y el desempeño se compara con el de un solvente agrícola estándar.

Cuando se sigue el método descrito anteriormente, una muestra, C12-8, se desempeña tan bien como el control en este ensayo. Los resultados detallados aparecen en la Tabla 7, a continuación:

Solvente	Ácido 2,4-D	Imidacloprid	Trifluralina	Tebuconazol
C12-8	9.2	0.2	56.7	< 0.4
metil laurato	11.2	0.6	58.8	5.9
C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> dimetilamida	38.2	1.9	64.0	32.2
hidrocarburo aromático	0.6	1.0	78.9	4.2
N-metil-2-pirrolidona	39.5	29.3	78	62.2

## 30 Productos Antimicrobianos: Activos biocidas

La eficiencia biocida se evalúa usando el ensayo de detección rápida, un método basado en ATP que mide el % de destrucción relativo de bacterias en un período de 5 minutos. El control usado es ADBAC BTC 835 de primera generación (cloruro de bencildimetilamonio). Organismo de Prueba: *Pseudomonas aeruginosa* y *Staphylococcus aureus*.

Se prepararon cultivos de organismos de ensayo de veinticuatro horas en caldo Mueller Hinton y se incubaron. Las muestras se pesan con precisión en agua desionizada o 400 ppm de agua para obtener una solución de 1000 ppm teniendo en cuenta el nivel de actividad de la muestra. El cultivo de 24 h se diluye a 10 % en volumen para obtener una concentración celular de  $\sim 10^7$  cfu/ml (unidades formadoras de colonias por ml). Los reactivos se preparan siguiendo las instrucciones proporcionadas en el kit de ensayo de viabilidad de células microbianas BacTiter-Glo™ (producto de Promega) y se calibran a temperatura ambiente durante 15 min. Cada tipo de formulación se dispensa (90  $\mu$ l a 1000 ppm) en cada fila de una placa de 96 pocillos. Medio blanco, es decir, el caldo de Mueller Hinton (10  $\mu$ l) se dispensa en tres pocillos duplicados (1-3) para determinar la línea base, mientras que el organismo a analizar (10  $\mu$ l) se dispensa en nueve pocillos experimentales replicados (4-12). Se inicia el temporizador y se agita la placa de prueba (línea de base y experimental) durante 30 s. Al final de un tiempo de contacto apropiado (por ejemplo, 5 min o 10 min), se agrega una cantidad igual de mezcla de reactivo de BacTiter-Glo a cada mezcla de reacción, comenzando con las muestras experimentales y terminando con las muestras basales. Después de agitar para asegurar una mezcla completa, se miden y registran las unidades de luminiscencia relativas (RLU) de cada pocillo. El % de muerte de  $10^7$  cfu/ml después de 5 minutos de tiempo de contacto para cada organismo en DI o agua dura se calcula a partir de:

$$\% \text{ muerte} = \left[ 1 - \left( \text{Prom. RLU Pozos}_{\text{experimentales}} - \text{Prom. RLU Pozos}_{\text{control basal}} \right) \right] / 80000$$

Como se muestra en la Tabla 8, cuatro de las composiciones probadas se desempeñan tan bien o mejor que el control cuando se probaron como activos antimicrobianos.

Tabla 8. Desempeño como antimicrobiano activo					
% muerte a los 5 minutos de tiempo de contacto, 10 <sup>7</sup> cfu/ml, 1000 ppm					
	<i>Pseudomonas aeruginosa.</i>		<i>Staphylococcus aureus</i>		Puntaje general
	agua DI	400 ppm	agua DI	400 ppm	
Control	29.0	20.1	48.2	41.7	
C10-9	37.2	29.1	38.4	23.4	bueno
C10-11	28.9	21.3	42.5	30.9	bueno
Control	25.5	18.3	50.2	46.6	
C12-9	32.6	23.2	36.2	3.2	bueno
C12-11	34.9	30.1	42.7	36.2	bueno
control=cloruro de dimetilbencilamonio					

#### Limpiadores de superficies duras: Desengrasantes acuosos

Este ensayo mide la capacidad de un producto de limpieza para eliminar la suciedad grasienta de una baldosa de vinilo blanco. El ensayo es automatizado y se usa un aparato de lavado de Gardner Straight Line estándar de 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 el azulejo sucio, el video registra el resultado, a partir del cual puede determinarse 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 la eficiencia de limpieza del producto. La muestra de prueba se usa como un componente de diferentes formulaciones de control en dependencia de si es aniónico, anfótero o no iónico.

#### Muestras de prueba aniónica:

Se prepara un limpiador neutro diluible para todo uso a partir de propilenglicol n-propil éter (4.0 g), butil carbitol (4.0 g), citrato de sodio (4.0 g), alcohol etoxilado Bio-Soft® EC-690 (1.0 g, 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 el ensayo aniónico reemplaza la muestra de prueba con Stepanol® WA-Extra PCK (lauril sulfato de sodio, Stepan, 1.0 g, nominalmente 30 % de material activo).

#### Muestras de ensayo no iónico y anfótero:

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 ensayos no iónico/anfótero reemplaza la muestra de prueba con Bio-Soft EC-690 (alcohol etoxilado, 1.0 g, nominalmente 90 % de material activo).

#### Composición del suelo:

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

Siete muestras no iónicas (eFAME) y cinco muestras aniónicas (sulfonato eFAME) se desempeñan tan bien o mejor que el control en este ensayo (consulte las Tablas 9 y 10).

Tabla 9. Ejecuciones de control para el ensayo de capacidad de lavado en Gardner Straight Line

	% 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 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 8	49.6	55.9	56.8	62.8	64.1
Control 9	55.5	61.5	66.0	65.9	68.4
Control 16	50.9	61.5	63.1	64.0	67.7
Control 18	62.2	67.6	70.4	71.7	71.7
Control 21	64.6	68.8	70.5	71.2	72.0

Tabla 10. Capacidad de lavado en Gardner Straight-Line

Muestras de prueba no iónicas								
Muestra	Con. #	Clase de compuesto	% de limpieza promedio					Puntuación
			2	4	6	8	10	
C10-11	1	etoxilato alto en EO	57.7	64.8	70.2	70.5	71.9	superior
C10-9	5	etoxilato medio en EO	52.2	55.1	60.9	64.7	64.3	igual
C12-9	8	etoxilato medio en EO	48.8	54.8	59.4	59.8	61.4	igual
C12-11	9	etoxilato alto en EO	62.5	67.2	70.7	70.1	69.6	igual
C12-49	4	etoxilato alto en EO	53.1	57.3	59.3	59.4	61.2	igual
Mezcla-18	18	etoxilato medio en EO	57.8	61.8	62.3	63.4	66.2	igual
Mezcla-20	18	etoxilato alto en EO	59.4	63.2	67.3	67.4	69.2	igual
Muestras de Ensayo Aniónico								
C10-10	16	etoxisulfonato medio en EO	49.9	57.5	59.7	61.0	62.6	igual
C10-29	16	etoxisulfonato bajo en EO	54.4	61.6	63.1	65.6	67.9	igual
C10-30	6	etoxisulfonato alto en EO	58.8	63.6	68.3	68.8	70.6	igual
C12-10	6	etoxisulfonato medio en EO	57.1	61.2	66.6	66.0	66.8	igual
Mezcla-61	21	etoxisulfonato bajo en EO	58.8	62.5	64.8	65.0	65.5	igual

## Limpieza de telas: Aditivo para detergente de bajo costo para ropa

Este método evalúa la capacidad de aumento de la limpieza de una muestra experimental cuando se usa como aditivo en una formulación de detergente de lavandería que contiene ácido dodecibencenosulfónico neutralizado, un surfactante no iónico como un sintético etoxilado C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> alcohol (7 EO), ácido cítrico, monoetanolamina, trietanolamina y un conservante. La muestra experimental ha sido probada por su capacidad para mejorar el desempeño de limpieza general a un nivel de sólidos de 1 % con relación a Ammonyx® LO (óxido de lauramina, Stepan, aditivo estándar). La fórmula del detergente para la ropa (46 g) se carga en la máquina, seguido de las muestras de tela sucia/manchada que se adhieren a las fundas de las almohadas. Temperatura de lavado: 32 °C (90 °F). Enjuague: 21 °C (70 °F). Las muestras se separan de las fundas, se secan y se planchan.

Las muestras se escanean para medir los valores de L\* a\* b\*, que se usan para calcular un índice de eliminación de suciedad (SRI) para cada tipo de muestra. Finalmente, se calcula el ΔSRI, que es igual al SRI experimental de la muestra menos el SRI de una fórmula (o control) de detergente de lavandería estándar predeterminada. Cuando |ΔSRI| ≥ 1, las diferencias son perceptibles a simple vista. Si el valor de ΔSRI es mayor o igual a 1, la muestra es superior. Si ΔSRI es

menor o igual a -1, la muestra es inferior. Si ΔSRI es mayor que -1 y menor que 1, la muestra se considera igual al estándar.

5 El detergente de bajo costo para ropa con aditivo se prepara a partir de ácido dodecibenceno sulfónico neutralizado con hidróxido de sodio (NaLAS, Bio-Soft® S-101, Stepan, 33.9 % de activos, 41.3 % en peso), Bio-Soft® N25-7 (etoxilato de alcohol graso, Stepan, 5.00 % en peso), potenciador (ya sea la muestra experimental o Ammonyx LO, que es 30 % de activos, 3.33 % en peso, ácido cítrico (50 % de solución acuosa, 1.00 % en peso), monoetanolamina (1.00 % en peso), trietanolamina (1.00 % en peso) y agua desionizada más conservante (balance hasta 100 % en peso).

10 La formulación se realiza cargando 90 % de la cantidad total de agua a 50 °C y luego agregando en orden, con mezclado, solución de ácido cítrico, monoetanolamina, trietanolamina, ácido sulfónico neutralizado, Bio-Soft N25-7 y potenciador de presión. El pH se ajusta a 9.5 con una solución de NaOH ac. al 25 % y luego se añade el conservante y el resto del agua.

15 Se usan las siguientes muestras estándar de tela sucia/manchada: polvo de sebo sobre algodón (DSC); polvo de sebo sobre algodón/poliéster (DSCP); sebo de res (BT); arcilla sobre algodón (CC); arcilla sobre algodón/poliéster (CCP); hierba sobre algodón (GC); vino tinto sobre algodón (RWC); arándano sobre algodón (BC); café sobre algodón (COFC); cacao sobre algodón (EMPA 112); sangre/tinta/leche sobre algodón (EMPA 116); y maquillaje sobre algodón (EMPA 143). Se usan al menos tres de cada tipo de muestra por lavado. Las muestras se sujetan a fundas para lavado y se incluyen fundas adicionales para completar una carga de seis libras.

20 El mismo procedimiento se usa para lavar todas las fundas/muestras, teniendo cuidado de asegurar que la temperatura del agua, el tiempo de lavado, la forma de adición, *etcétera* se mantengan constantes para el proceso de lavado con agua fría. Cuando se completa el ciclo, se retiran las muestras de las fundas, se secan a fuego lento sobre una rejilla y se presionan brevemente con una plancha seca.

25 Se usa un espectrofotómetro Hunter LabScan® XE para determinar los valores  $L^*$   $a^*$   $b^*$  para calcular el SRI para cada tipo de muestra y el índice de eliminación de manchas (SRI) se calcula de la siguiente manera:

$$30 \quad SRI = 100 - \sqrt{(L^*_{limpio} - L^*_{lavado})^2 + (a^*_{limpio} - a^*_{lavado})^2 + (b^*_{limpio} - b^*_{lavado})^2}$$

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

35 Como se muestra en la Tabla 11, una muestra analizada (C12-33) se desempeña tan bien como la muestra de control cuando se evalúa como un aditivo para telas.

40 Tabla 11. Desempeño como un aditivo para una formulación de detergente de bajo costo: Valores |ΔSRI| versus Ammonyx® LO (óxido de lauramina)

	valores ΔSRI
muestra de prueba	C12-33
45 polvo de sebo sobre algodón (DSC)	0.7
polvo de sebo sobre algodón/poliéster (DSCP)	0.9
50 sebo de res (BT)	-0.7
arcilla sobre algodón (CC)	0.8
arcilla sobre algodón/poliéster	-0.3
55 hierba sobre algodón (GC)	-1.6
vino tinto sobre algodón (RWC)	-0.3
arándano sobre algodón(BC)	-0.9
60 café sobre algodón (COFC)	-0.5
cacao sobre algodón (EMPA 112)	0.5
sangre/tinta/leche sobre algodón (EMPA 116)	0.3
65 maquillaje sobre algodón (EMPA 143)	0.2
puntaje general	bueno

Cuidado personal/jabón antibacterial para manos:

5 Método para determinar el beneficio de mejora de la espuma

10 El volumen de espuma, que indica "limpio" a los consumidores, es un atributo conveniente en un agente antibacterial para manos. Debido a que los activos antibacterianos catiónicos no son compatibles con los surfactantes aniónicos (los mejores espumantes), es un desafío lograr suficiente volumen de espuma con estos. El método más abajo identifica los surfactantes que proporcionan más volumen de espuma que la cocamidopropilbetaína (activos/base de activos) en una base antibacteriana para manos. Formulación: agua desionizada (c.s. para 100 % en peso), cocoglucósido (3.0 % en peso), óxido de lauramina (3.0 % en peso), cloruro de benzalconio (0.1 % en peso) y molécula de ensayo o cocamidopropilbetaína (3.0 % en peso).

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

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

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

30 En comparación con los controles, dos materiales de prueba, C12-9 y C12-11, muestran un buen desempeño general en los ensayos de agentes antibacterianos para manos.

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

## REIVINDICACIONES

1. Un éster graso alcoxilado que tiene la fórmula:  
 5  $R^2\text{-CO-O-(AO)}_n\text{-R}^1$   
 en donde:  $R^1$  es  $C_1\text{-C}_4$  alquilo; AO es  $C_2\text{-C}_4$  oxialquileno;  $R^2$  es  $R^3\text{-CH=CH-(CH}_2)_7\text{-}$  o  $R^1(\text{AO})_n\text{-O-CO-(CH}_2)_7\text{-CH=CH-(CH}_2)_7\text{-}$ ;  $R^3$  es hidrógeno o  $C_1\text{-C}_7$  alquilo; y n, que es el número promedio de unidades de oxialquileno, tiene un valor en el intervalo de 1 a 100; y  
 10 en donde cuando  $R^3$  es  $C_1\text{-C}_7$  alquilo, el éster graso tiene al menos 1 % en mol de insaturación *trans*- $\Delta^9$ .
2. Un derivado obtenido por sulfonación o sulfitación del éster graso de la reivindicación 1.
3. El éster graso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el oxialquileno se selecciona del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxidos de butileno y sus combinaciones, preferentemente óxido de etileno.
4. El éster graso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde AO es oxietileno y n tiene un valor en el intervalo de 1 a 5, de 5 a 15, o de 15 a 50.
- 20 5. El éster graso de acuerdo con la reivindicación 1 que tiene al menos 25 % en mol de insaturación *trans*- $\Delta^9$  cuando  $R^3$  es  $C_1\text{-C}_7$  alquilo.
6. El éster graso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde  $R^1$  es metilo.
- 25 7. Un emulsionante aniónico o no iónico para composiciones agrícolas que comprende el éster graso de acuerdo con la reivindicación 1 o el derivado de la reivindicación 2.
8. Un solvente agrícola que comprende el éster graso de la reivindicación 1 o el derivado de la reivindicación 2.
- 30 9. Una composición herbicida soluble en agua que comprende el éster graso de la reivindicación 1 o el derivado de la reivindicación 2.
10. Una composición antimicrobiana que comprende el éster graso de la reivindicación 1 o el derivado de la reivindicación 2.
- 35 11. Un limpiador acuoso para superficies duras, un jabón para manos o un detergente para ropa que comprende cada uno el éster graso de la reivindicación 1 o el derivado de la reivindicación 2.
- 40 12. Uso del éster graso de la reivindicación 1 o del derivado de la reivindicación 2 como surfactante, emulsionante, agente de sensación para la piel, formador de película, modificador reológico, biocida, potenciador de biocida, solvente, agente de liberación, acondicionador, producto para el cuidado personal, producto doméstico, limpiador industrial o institucional, en polimerización en emulsión, como agente humectante o dispersante, como ingrediente inerte en pesticidas, como adyuvante para el suministro de pesticidas para protección de cultivos, hogar y jardín y aplicaciones profesionales, en aplicaciones en campos petroleros, como moderador de espuma o dispersante para la fabricación de yeso, paneles de cemento, aditivos para concreto y espumas contra incendios, como coalescente  
 45 para pinturas y recubrimientos o como adhesivo a base de poliuretano.