

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 742 219**

51 Int. Cl.:

C11D 3/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.10.2011 PCT/US2011/057622**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2012 WO12061108**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2011 E 11838511 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019 EP 2633020**

54 Título: **Detergentes para lavado de ropa a base de composiciones derivadas de metátesis de aceites naturales**

30 Prioridad:

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

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.02.2020

73 Titular/es:

PURDUE RESEARCH FOUNDATION (100.0%)
1281 Win Hentschel Blvd.
West Lafayette, IN 47906 , US

72 Inventor/es:

ALLEN, DAVE, R.;
ALONSO, MARCOS;
BERNHARDT, RANDAL, J.;
MURPHY, DENNIS, S.;
WOLFE, PATRICK, SHANE y
BROWN, AARON

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 742 219 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

Detergentes para lavado de ropa a base de composiciones derivadas de metátesis de aceites naturales.

Campo de la invención

5 La invención se refiere a composiciones derivadas de metátesis de aceites naturales y útiles en detergentes para lavado de ropa, particularmente detergentes útiles para la limpieza con agua fría y detergentes de oferta mejorada.

Antecedentes de la invención

10 Los detergentes para lavado de ropa modernos deben cumplir requisitos exigentes: la capacidad de limpiar todo tipo de suciedad grasienta y aceitosa, manchas de hierba; utilidad en agua fría; buena biodegradabilidad; bajo impacto ambiental; capacidad de formularse en una formulación altamente concentrada mientras se mantiene una buena solubilidad y estabilidad de almacenamiento. Los detergentes líquidos para la ropa generalmente incluyen uno o más surfactantes aniónicos, surfactantes no iónicos, agua y otros aditivos, incluidos agentes alcalinos, coadyuvantes, fragancias, enzimas y otros componentes.

15 El sistema surfactante usado en una formulación económica de detergente ("detergente de oferta") puede comprender solo un surfactante aniónico, por lo general un ácido alquilbencenosulfónico neutralizado, y un surfactante no iónico, a menudo un etoxilato de alcohol, como componentes surfactantes. Si bien este sistema proporciona un rendimiento aceptable en una amplia gama de suciedad y manchas, se puede incluir la adición de un tercer surfactante para aumentar el rendimiento. El desafío es encontrar un surfactante, útil a un nivel aditivo (por ejemplo, 1% en peso de activos), que mejore el rendimiento sin tener que gastar demasiado en el presupuesto. Los alquil éter sulfatos y los óxidos de aminas grasas (por ejemplo, óxido de lauramina), a menudo se usan como potenciadores de detergentes (véanse las Patentes de los Estados Unidos Nos. 7,078,373; 4,248,729; 4,359,413; y 4,397,776).

25 Los detergentes para lavado de ropa que incluyen alquil éster sulfonatos grasos, particularmente alquil éster sulfonatos grasos inferiores de ácidos grasos C_{12} - C_{20} , y especialmente metil C_{16} éster sulfonatos, proporcionan un buen rendimiento de limpieza con agua fría (véase, por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos No. 7,820,612 y la Publicación de la Solicitud de Patentes de los Estados Unidos Nos. 2008/0009430 y 2010/0016198). Un problema con los metil éster sulfonatos (en adelante "MES") es la solubilidad, particularmente para las formulaciones de detergentes altamente concentrados que ahora se venden comúnmente. Las formulaciones basadas en MES pueden mostrar cambios indeseables en la forma del producto debido a la falta de estabilidad física, por ejemplo, al gelificarse o nublarse debido a la precipitación. Para contrarrestar el problema de la solubilidad, se incluye un surfactante adicional, a menudo un surfactante no iónico tal como la cocamida DEA, con el MES. Sin embargo, esta solución es solo parcialmente satisfactoria, porque, aunque el surfactante no iónico ayuda a estabilizar el detergente a base de MES a temperatura ambiente, pueden desarrollarse precipitados durante el almacenamiento a largo plazo o la exposición a bajas temperaturas. Por lo tanto, sería útil identificar otros surfactantes que puedan mejorar la solubilidad de los detergentes basados en MES, así como o mejor que la cocamida DEA.

35 En ocasiones, los detergentes para lavado de ropa se han formulado para incluir ésteres grasos o amidas elaborados por hidrólisis o transesterificación de triglicéridos, que son por lo general grasas animales o vegetales. En consecuencia, la porción grasa del ácido o éster por lo general tendrá 6-22 carbonos con una mezcla de cadenas saturadas e internamente insaturadas. Dependiendo de la fuente, el ácido graso o el éster a menudo tiene una preponderancia del componente C_{16} a C_{22} . Por ejemplo, la metanolisis del aceite de soja proporciona los ésteres metílicos saturados de ácidos palmítico (C_{16}) y esteárico (C_{18}) y los ésteres metílicos insaturados de ácidos oleico (monoinsaturado C_{18}), linoleico (diinsaturado C_{18}) y α -linolénico (triinsaturados C_{18}). Sin embargo, estos materiales son generalmente menos que completamente satisfactorios porque los compuestos que tienen tales cadenas de carbono grandes se pueden comportar funcionalmente como suciedad en algunas condiciones de lavado.

45 El documento US 7,608,573 se refiere a productos de limpieza de base natural, especialmente productos de limpieza de alto rendimiento, tales como detergentes para lavado de ropa y quitamanchas y suciedad.

50 Las mejoras recientes en los catalizadores de metátesis (véase J.C. Mol, Green Chem. 4 (2002) 5 and J.C. Mol, Top. Catal. 27 (2004) 97) proporcionan una oportunidad para generar materias primas monoinsaturadas de longitud de cadena reducida, que son valiosas para la fabricación de detergentes y surfactantes, desde aceites naturales ricos en C_{16} hasta C_{22} , tal 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 por ruptura y reforma de dobles enlaces carbono-carbono mediados por complejos de carbeno de metal de transición. La autometátesis de un éster graso insaturado puede proporcionar una mezcla de equilibrio de material de partida, un hidrocarburo insaturado internamente y un diéster insaturado. Por ejemplo, el oleato de metilo (cis-9-octadecenoato de metilo) se convierte parcialmente en 9-octadeceno y dimetil-9-octadeceno-1,18-dioato, con ambos productos consisten predominantemente en el isómero trans. La metátesis efectivamente isomeriza el enlace doble

cis del oleato de metilo para dar una mezcla de equilibrio de isómeros cis y trans tanto en el material de partida "no convertido" como los productos de metátesis, con predominio de los isómeros trans.

La metátesis cruzada de ésteres grasos insaturados con olefinas genera nuevas olefinas y nuevos ésteres insaturados que pueden tener una longitud de cadena reducida y que, de lo contrario, pueden ser difíciles de fabricar. Por ejemplo, la metátesis cruzada de oleato de metilo y 3-hexeno proporciona 3-dodeceno y 9-dodecenoato de metilo (véase también la Patente de los Estados Unidos No. 4,545,941). Las olefinas terminales son objetivos sintéticos particularmente deseables, y Elevance Renewable Sciences, Inc. describió recientemente una forma mejorada de prepararlas mediante metátesis cruzada de una olefina interna y una α -olefina en presencia de un catalizador de rutenio alquilideno (véase la Publicación de la Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 2010/0145086). Se describe una variedad de reacciones de metátesis cruzada que implican una α -olefina y un éster graso insaturado (como la fuente interna de olefina). De este modo, por ejemplo, la reacción del aceite de soja con propileno seguido de hidrólisis da, entre otras cosas, 1-deceno, 2-undecenos, ácido 9-decenoico y ácido 9-undecenoico. A pesar de la disponibilidad (de la metátesis cruzada de aceites naturales y olefinas) de ésteres grasos insaturados que tienen una longitud de cadena reducida y/o una transconfiguración predominantemente de la insaturación, los surfactantes generalmente no se han hecho a partir de estas materias primas.

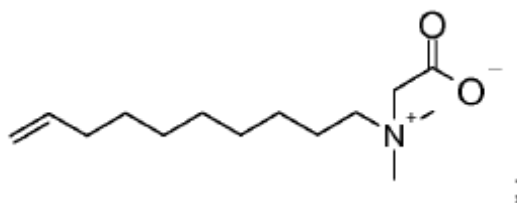
Recientemente se describieron nuevas composiciones hechas de materias primas basadas en la autometátesis de aceites naturales o en la metátesis cruzada de aceites naturales y olefinas. En particular, identificamos esteraminas y quats de éster, amidas grasas, aminas grasas y amidoaminas, aminas cuaternizadas, betaínas, sulfobetainas, alcoxilatos, sulfonatos, sulfoestóridos y otras composiciones elaboradas mediante la derivación de materias primas únicas (véanse los documentos WO 2012/061093, WO 2012/061094, WO 2012/061092, WO 2012/061095, WO 2012/061098, y WO 2012/061101, adjuntos respectivamente), todos presentados el 25 de octubre de 2011. Las materias primas, que incluyen ácidos monoinsaturados C_{10} - C_{17} derivados de metátesis, ácido octadeceno-1,18-dioico y sus derivados de éster, preferiblemente tienen al menos 1% en moles de trans- Δ^9 insaturación. Debido a que el rendimiento de un surfactante particular o una mezcla de surfactantes como un solubilizante de MES, un aditivo de limpieza de agua fría o un refuerzo para detergentes de oferta no se deduce fácilmente de la estructura del surfactante, realizamos extensas investigaciones experimentales para identificar subclases de surfactantes que tienen un rendimiento deseable en estas zonas

Las nuevas clases de surfactantes son siempre de interés para los formuladores de detergentes para lavado de ropa. Los surfactantes basados en recursos renovables seguirán teniendo demanda como alternativas a los surfactantes basados en petróleo. Las fuentes naturales tradicionales de ácidos grasos y ésteres usados para fabricar surfactantes generalmente tienen isómeros cis predominantemente (o exclusivamente) y carecen de porciones grasas saturadas de cadena relativamente corta (por ejemplo, C_{10} o C_{12}). La química de la metátesis proporciona una oportunidad para generar precursores que tienen cadenas más cortas y principalmente transisómeros, lo que podría impartir un rendimiento mejorado cuando los precursores se convierten en composiciones aguas abajo (por ejemplo, en surfactantes). Los formuladores se beneficiarán de la identificación de subclases particulares de surfactantes que se derivan de fuentes renovables y tienen atributos deseables para su uso en detergentes para lavado de ropa.

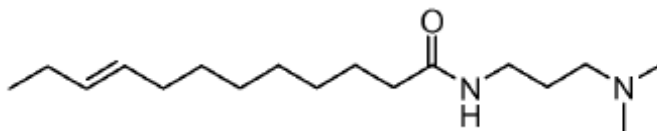
Resumen de la invención

En un primer aspecto, la presente invención proporciona un detergente para lavado de ropa útil para la limpieza con agua fría, que comprende un surfactante aniónico, un surfactante no iónico, un alquil éster sulfonato graso y una composición de surfactante derivada de metátesis seleccionada del grupo que consiste en:

(a) una betaína C_{10} que tiene la estructura:



(b) una amidoamina C_{12} o C_{16} que tiene la estructura:

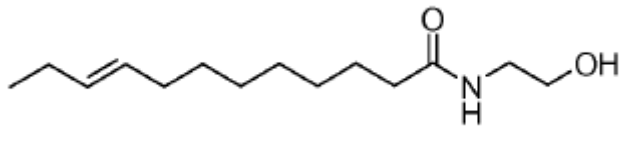


45

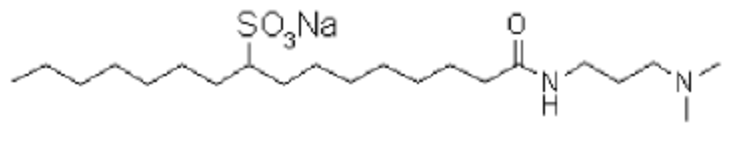
o



(c) una amida de etanolamina C₁₂ que tiene la estructura:

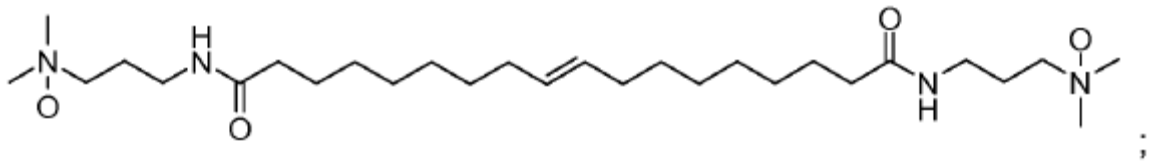


(d) un sulfonato de amidoamina C₁₆ que tiene la estructura:

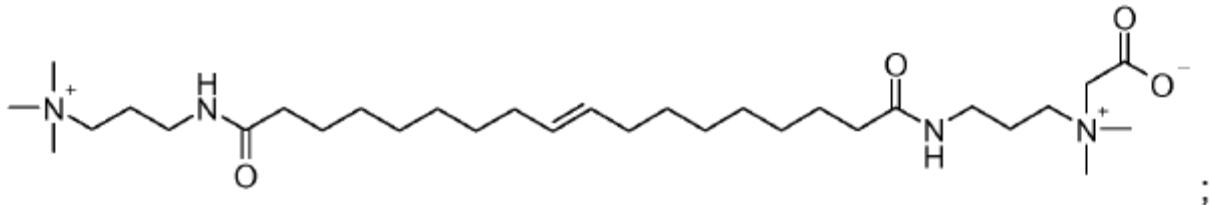


5

(e) un dióxido de diamidoamina C₁₈ que tiene la estructura:

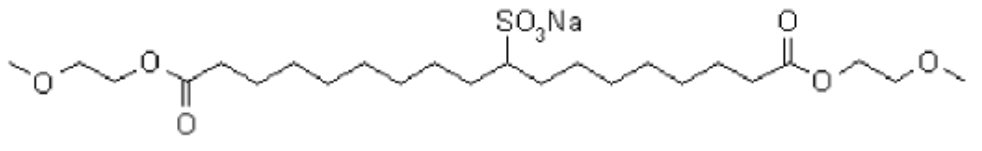


(f) una betaína de diamidoamina C₁₈ cuaternizada que tiene la estructura:

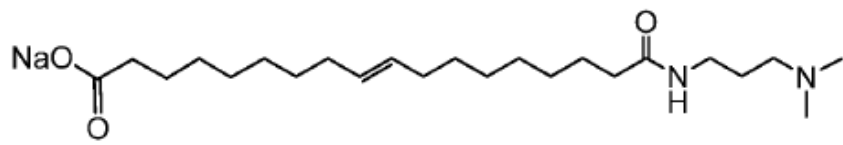


10

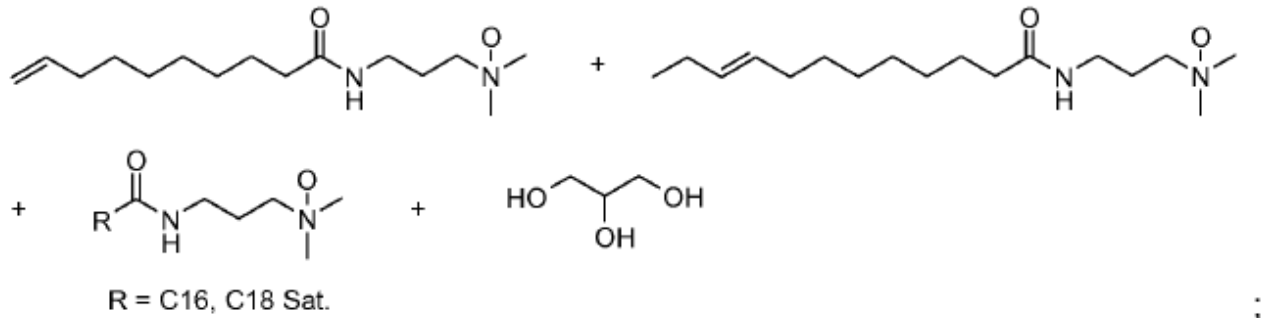
(g) un alcoxilato de éster graso C₁₈ bajo en EO sulfonado que tiene la estructura:



(h) un carboxilato de amidoamina C₁₈ que tiene la estructura:

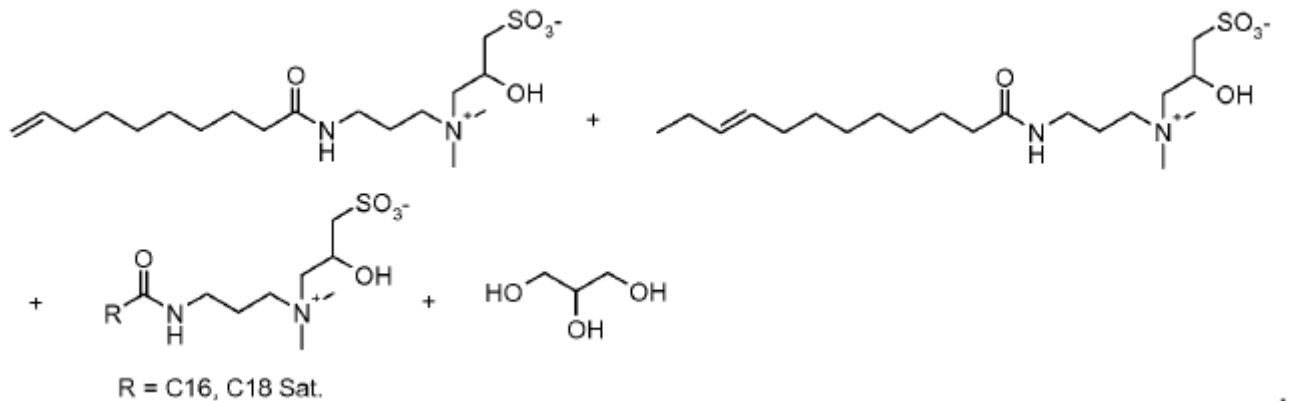


(i) una composición que se deriva de la metátesis cruzada de aceite de palma o de soja y que comprende:



y

(j) una composición que se deriva de la metátesis cruzada de aceite de palma o de soja y que comprende:



5 La presente invención proporciona además un detergente según el primer aspecto, en el que el surfactante no iónico es un etoxilato de alcohol graso.

10 La presente invención proporciona además un detergente según el primer aspecto, en el que la cantidad de surfactante aniónico es de 1 a 70% en peso, la cantidad de surfactante no iónico es de 5 a 70% en peso, la cantidad del alquil éster sulfonato graso es del 3 al 25% en peso, y la cantidad de composición de surfactante derivada de metátesis es del 0.5 al 10% en peso.

La presente invención proporciona además un detergente según el primer aspecto que comprende además agua, preferiblemente en una cantidad de 30 a 80% en peso.

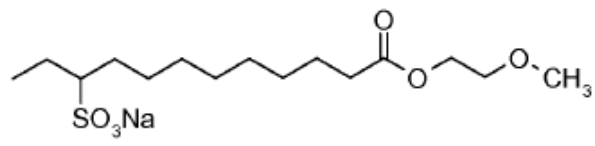
15 En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un detergente líquido estable al almacenamiento que es un detergente según el primer aspecto que además comprende agua, preferiblemente en una cantidad de 30 a 80% en peso.

La presente invención proporciona además un detergente según el primer aspecto que es un líquido a 20°C y presenta una transición de fase por debajo de 5°C.

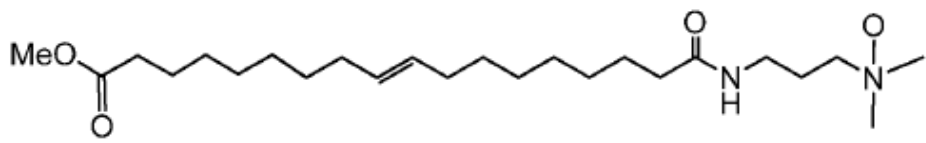
La presente invención proporciona además un detergente según el primer aspecto, en el que la composición de surfactante tiene al menos 1% en moles de *trans*-Δ9 insaturación.

20 En un tercer aspecto, la presente invención proporciona un detergente para lavado de ropa de oferta mejorada, que comprende un surfactante aniónico, un surfactante no iónico y un refuerzo de rendimiento derivado de metátesis seleccionado del grupo que consiste en:

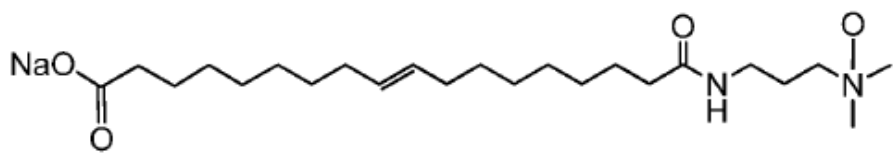
(a) un etoxilato de éster graso C₁₂ bajo en EO sulfonado que tiene la estructura:



(b) un éster de óxido de amidoamina C₁₈ que tiene la estructura:

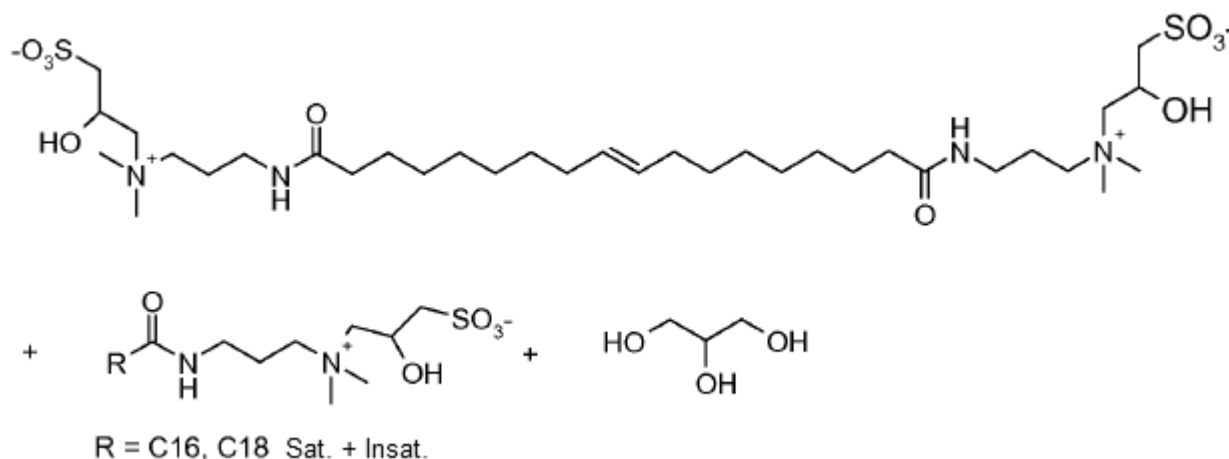


(c) un carboxilato de óxido de amidoamina C₁₈ que tiene la estructura:



5 y

(d) una composición que se deriva de la autometátesis del aceite de palma o de soja y que comprende:



La presente invención proporciona además un detergente según el tercer aspecto, en el que el refuerzo de rendimiento tiene al menos 1% en moles de trans- Δ^9 insaturación.

10 La presente invención proporciona además un detergente según el tercer aspecto, en el que la cantidad de surfactante aniónico es de 1 a 70% en peso, la cantidad de surfactante no iónico es de 5 a 70% en peso, y la cantidad del refuerzo de rendimiento derivado de metátesis es de 0.1 a 5% en peso.

La presente invención proporciona además un detergente según el tercer aspecto que comprende además agua, preferiblemente en una cantidad de 40 a 90% en peso.

15 En un cuarto aspecto, la presente invención proporciona un líquido, polvo, pasta, gránulo, comprimido, sólido moldeado, lámina soluble en agua o bolsita soluble en agua que comprende el detergente según el primer o tercer aspecto.

Sorprendentemente, se encontró que las clases particulares de composiciones de surfactante y potenciadores de rendimiento identificados anteriormente, todos derivados de recursos renovables, rivalizan o superan los estándares comerciales cuando se prueban ya sea como un complemento de un alquil éster sulfonato para detergentes de agua fría o como un refuerzo para una fórmula de detergente de oferta.

20 Descripción detallada de la invención

Las composiciones detergentes para lavado de ropa útiles para la limpieza con agua fría comprenden un surfactante aniónico, un surfactante no iónico, un alquil éster sulfonato graso y una composición de surfactante derivada de metátesis como se especifica en la reivindicación 1.

25 Los detergentes para lavado de ropa de la presente invención pueden tomar cualquiera de varias formas. Por ejemplo, puede ser un líquido isotrópico, un líquido estructurado con surfactante, un polvo granular, secado por pulverización o mezclado en seco, un comprimido, una pasta, un sólido moldeado o cualquier otra forma de

detergente para lavado de ropa conocida para los expertos en el arte. Hojas o bolsitas solubles en agua, como las descritas en la Publicación de la Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 2002/0187909 también son apropiados.

5 Los surfactantes aniónicos apropiados son bien conocidos en la técnica. Los surfactantes aniónicos generalmente tienen un peso molecular por debajo de 10,000 y comprenden uno o más grupos funcionales que presentan una carga aniónica neta cuando están en solución acuosa al pH de lavado normal, que por lo general varía desde 6 a 11. Los surfactantes aniónicos apropiados incluyen carboxilatos de C₄-C₃₀, alquil sulfatos grasos (sulfatos de alcohol, "AS"), alquil éter sulfatos grasos (sulfatos de éter de alcohol, "AES"), sulfonatos de parafina, sulfonatos de olefina, alquil aril sulfonatos (por ejemplo, alquilbencenosulfonatos lineales, "LAS"), éster sulfonatos grasos, ésteres de sulfosuccinato, fosfatos orgánicos y similares. Los surfactantes aniónicos preferidos incluyen alquilbencenosulfonatos que tienen un grupo alquilo lineal C₈-C₁₈, más preferiblemente un grupo alquilo C₁₁-C₁₄ lineal; alquil sulfatos grasos primarios y alquil éter sulfatos grasos derivados de alcoholes C₈-C₁₈; sulfonatos de parafina C₈-C₂₂; y olefinsulfonatos C₈-C₂₂. Las sales de carboxilato, fosfato, sulfato y sulfonato generalmente tienen un contraión monovalente, por ejemplo, un ion de metal alcalino, amonio o nitrógeno cuaternario. Los alquilbencenosulfonatos lineales son particularmente preferidos. Ejemplos adicionales de surfactantes aniónicos apropiados se describen en las Patentes de los Estados Unidos Nos. 3,929,678; 5,929,022; 6,399,553; 6,489,285; 6,511,953; 6,949,498; 7,098,175; y la Publicación de la Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 2010/0016198 (véanse especialmente pp. 11-13). La cantidad de surfactante aniónico puede variar del 1 al 70% en peso, más preferiblemente desde 2 a 60% en peso, y más preferiblemente desde 5 a 40% en peso de la formulación.

Los surfactantes no iónicos apropiados también son bien conocidos. Los surfactantes no iónicos son neutros y comprenden un grupo hidrófobo y un grupo hidrófilo orgánico. Convenientemente, el grupo hidrófilo comprende una o más unidades recurrentes derivadas del óxido de etileno, y el equilibrio hidrófilo/lipófilo del surfactante no iónico se ajusta al nivel deseado controlando la proporción de óxido de etileno usado. Los surfactantes no iónicos apropiados incluyen alcoholes grasos, alcoxilatos de alcohol graso, alcoxilatos de alquilfenol, alcoxilatos de alcohol graso recubiertos con éter, ésteres grasos alcoxilados, copolímeros de alcoxilato en bloques, alquilpolisacáridos, amidas grasas alcoxiladas, amidas grasas polihidroxílicas, óxidos de aminas grasas, alcoxilatos de aceite de ricino, ésteres de poliol, ésteres de glicerol, ésteres grasos de glicol, etoxilatos de amina de sebo y similares. Particularmente preferidos son los etoxilatos de alquilo C₁₂-C₁₈, especialmente los etoxilatos de alcohol primario C₁₂-C₁₅ que tienen desde 6 a 9 moles de unidades recurrentes de óxido de etileno. Ejemplos adicionales de surfactantes no iónicos apropiados se describen en las Patentes de los Estados Unidos Nos. 3,630,929; 4,316,812; 5,929,022; 7,098,175; y la Publicación de la Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 2010/0016198 (véase especialmente pp. 14-15). La cantidad de surfactante no iónico puede variar desde 5 a 70% en peso, más preferiblemente desde 10 a 50% en peso, y más preferiblemente desde 15 a 40% en peso de la formulación.

35 El detergente para lavado de ropa útil para la limpieza con agua fría incluye preferiblemente agua. Por lo general, la cantidad de agua varía desde 30 a 80% en peso, más preferiblemente desde 40 a 70% en peso, y más preferiblemente desde 50 a 60% en peso. En un aspecto adicional, el detergente para lavado de ropa es un líquido estable al almacenamiento a 20°C. Preferiblemente, tales líquidos estables al almacenamiento presentan una transición de fase por debajo de 5°C. Preferiblemente, el detergente líquido resiste la formación de precipitados y permanece homogéneo tras un almacenamiento prolongado, por ejemplo, durante meses a la vez.

El detergente para lavado de ropa útil para la limpieza con agua fría también comprende un alquil éter sulfonato graso, preferiblemente un sulfonato de un éster metílico de un ácido graso C₁₂-C₂₀, más preferiblemente un metil C₁₄-C₁₆ éster sulfonato, y más preferiblemente un metil C₁₆ éster sulfonato. El alquil éter sulfonato graso proporciona un buen rendimiento de limpieza con agua fría (véanse, por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos No. 7,820,612 y la Publicación de la Solicitud de Patentes de los Estados Unidos Nos. 2008/0009430 y 2010/0016198). Los procedimientos para preparar alquil éter sulfonatos grasos son bien conocidos (véanse, por ejemplo, las Patentes de los Estados Unidos Nos. 5,587,500; 5,723,533; y 6,058,623). Los ésteres metílicos obtenidos de los aceites naturales generalmente se sulfonan en el carbono alfa al carbonilo, seguido de la digestión para asegurar una conversión óptima al alquil éter sulfonato graso. Las etapas de blanqueo y neutralización generalmente siguen. Por lo general, la cantidad de alquil éter sulfonato graso en el detergente varía desde 3 a 25% en peso, más preferiblemente desde 5 a 15% en peso, y más preferiblemente desde 8 a 12% en peso.

El detergente para lavado de ropa útil para la limpieza con agua fría comprende además una composición de surfactante derivada de metátesis como se especifica en la reivindicación 1. Más adelante se describirán detalles adicionales de estas composiciones. La composición se usa preferiblemente en una cantidad dentro del intervalo desde 0.5 a 10% en peso, más preferiblemente desde 1 a 8% en peso, más preferiblemente desde 2 a 6% en peso basado en la cantidad total de detergente.

En el tercer aspecto, la presente invención proporciona un detergente para lavado de ropa de oferta mejorada que comprende un surfactante aniónico, un surfactante no iónico y un refuerzo de rendimiento derivado de metátesis como se especifica en la reivindicación 8. Ya se han descrito surfactantes aniónicos y no iónicos apropiados. El detergente para lavado de ropa de oferta mejorada normalmente no incluye el componente de alquil éter sulfonato graso (MES) descrito anteriormente para su uso en el detergente para la limpieza con agua fría. En cambio, se basa

en un tercer surfactante (un "refuerzo") que se puede usar a un nivel aditivo (por ejemplo, 1% en peso de activos) para mejorar el rendimiento mientras se conserva una posición de bajo costo.

5 El refuerzo de rendimiento derivado de metátesis se usa preferiblemente en el detergente para lavado de ropa de oferta mejorada una cantidad dentro del intervalo de 0.1 a 5% en peso, más preferiblemente desde 0.2 a 4% en peso, más preferiblemente desde 0.5 a 2% en peso basado en la cantidad total de detergente.

10 La cantidad de surfactante aniónico en el detergente para lavado de ropa de oferta mejorada puede variar desde el 1 al 70% en peso, más preferiblemente desde el 2 al 60% en peso, y más preferiblemente desde el 5 al 40% en peso de la formulación. El detergente para lavado de ropa de oferta mejorada comprende preferiblemente el surfactante no iónico en una cantidad dentro del intervalo de 5 a 70% en peso, más preferiblemente desde el 10 al 50% en peso, y más preferiblemente desde el 15 al 40% en peso de la formulación. El detergente para lavado de ropa de oferta mejorada también incluye preferiblemente agua, por lo general una cantidad dentro del intervalo de 40 a 90% en peso, más preferiblemente desde 50 a 80% en peso, y más preferiblemente desde 60 a 70% en peso.

15 El detergente para lavado de ropa de oferta mejorada también puede adoptar muchas formas diferentes, como se describió anteriormente. Por lo tanto, puede ser un líquido, polvo, pasta, gránulo, comprimido, sólido moldeado, lámina soluble en agua o bolsita soluble en agua. Por lo general, el detergente para lavado de ropa de oferta mejorada está en forma de líquido.

20 Tanto el refuerzo de rendimiento para el detergente de oferta y la composición de surfactante usada en el detergente para la limpieza con agua fría derivan de un ácido monoinsaturado C_{10} - C_{17} derivado de metátesis, ácido octadeceno-1,18-dioico o sus derivados éster. Tradicionalmente, estos materiales, particularmente los ácidos y derivados de cadena corta (por ejemplo, ácido 9-decilénico o ácido 9-dodecilénico) han sido difíciles de obtener, excepto en cantidades a escala de laboratorio a un coste considerable. Sin embargo, debido a las recientes mejoras en los catalizadores de metátesis, estos ácidos y sus derivados de éster ahora están disponibles a granel a un coste razonable. De este modo, los ácidos y ésteres monoinsaturados C_{10} - C_{17} se generan convenientemente mediante la metátesis cruzada de aceites naturales con olefinas, preferiblemente α -olefinas, y particularmente etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y similares. La autometátesis del aceite natural o un precursor de ácido o éster C_{10} (por ejemplo, 9-decenoato de metilo) proporciona el diácido o diéster C_{18} con un rendimiento óptimo cuando es el producto deseado.

30 Preferiblemente, al menos una porción del ácido monoinsaturado C_{10} - C_{17} tiene una insaturación " Δ^9 ", esto es, el enlace doble carbono-carbono en el ácido C_{10} - C_{17} está en la posición 9 con respecto al ácido carbonilo. En otras palabras, preferiblemente hay siete carbonos entre el grupo carbonilo ácido y el grupo olefina en C_9 y C_{10} . Para los ácidos C_{11} a C_{17} , una cadena de alquilo de 1 a 7 carbonos, respectivamente, está unida a C_{10} . Preferiblemente, la insaturación es al menos 1% en moles de trans- Δ^9 , más preferiblemente al menos 25% en moles de trans- Δ^9 , más preferiblemente al menos 50% en moles de trans- Δ^9 , e incluso más preferiblemente al menos 80% trans- Δ^9 . La insaturación puede ser mayor que 90% en moles, mayor que 95% en moles, o incluso 100% trans- Δ^9 . En contraste, los ácidos grasos de origen natural que tienen insaturación Δ^9 , por ejemplo, ácido oleico, generalmente tienen -100% de isómeros cis.

40 Aunque una alta proporción de geometría trans (particularmente geometría trans- Δ^9) puede ser deseable en los surfactantes derivados de metátesis usados en los detergentes para lavado de ropa de la invención, la persona experta reconocerá que la configuración y la ubicación exacta del enlace doble carbono-carbono dependerá de las condiciones de reacción, la selección del catalizador y otros factores. Las reacciones de metátesis se acompañan comúnmente de isomerización, que puede o no ser deseable. Véanse, por ejemplo, G. Djigoué and M. Meier, Appl. Catal. A: General 346 (2009) 158, especialmente la figura 3. De este modo, la persona experta 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 permitir a la persona experta inducir la migración de enlace doble para dar una proporción menor de producto que tenga geometría trans- Δ^9 .

50 Una proporción elevada de contenido de isómero trans (en relación con la configuración habitual todo-cis del ácido o éster monoinsaturado natural) imparte diferentes propiedades físicas a las composiciones de surfactante hechas a partir de estos, que incluyen, por ejemplo, forma física modificada, intervalo de fusión, compactabilidad y otras propiedades importantes. Estas diferencias deberían permitir a los formuladores que usen surfactantes una mayor libertad o una mayor opción a medida que los usen en productos de limpieza, tratamiento de telas, cuidado personal, usos agrícolas y otros usos finales, particularmente en detergentes para lavado de ropa.

55 Los ácidos monoinsaturados C_{10} - C_{17} derivados de metátesis incluyen, por ejemplo, ácido 9-decilénico (ácido 9-decenoico), ácido 9-undecenoico, ácido 9-dodecilénico (ácido 9-dodecenoico), ácido 9-tridecenoico, ácido 9-tetradecenoico, ácido 9-pentadecenoico, ácido 9-hexadecenoico, ácido 9-heptadecenoico y similares, y sus derivados éster.

Por lo general, la metátesis cruzada o la autometátesis del aceite natural es seguida por la separación de una corriente de olefina de una corriente de aceite modificada, por lo general destilando las olefinas más volátiles. La

corriente de aceite modificada se hace reaccionar luego con un alcohol inferior, por lo general metanol, para dar glicerina y una mezcla de ésteres de alquilo. Esta mezcla normalmente incluye ésteres de alquilo C₆-C₂₂ saturados, predominantemente ésteres de alquilo C₁₆-C₁₈, que son esencialmente espectadores en la reacción de metátesis. El resto de la mezcla del producto depende de si se usa una metátesis cruzada o propia. Cuando el aceite natural se ha sometido a metátesis, la mezcla de éster de alquilo incluirá un diéster insaturado C₁₈. Cuando el aceite natural se somete a metátesis cruzada con una α -olefina, la mezcla de éster de alquilo incluye un éster de alquilo insaturado C₁₀ y uno o más coproductos de éster de alquilo insaturado C₁₁ a C₁₇. El producto C₁₀ terminalmente insaturado está acompañado por diferentes coproductos dependiendo de qué α -olefina(s) se usa(n) como el reactivo de metátesis cruzada. De este modo, el 1-buteno da un éster de alquilo insaturado C₁₂, el 1-hexeno da un éster de alquilo insaturado C₁₄, y así sucesivamente. Como se demuestra en los ejemplos a continuación, el éster de alquilo insaturado C₁₀ se separa fácilmente del éster de alquilo insaturado C₁₁ a C₁₇ y cada uno se purifica fácilmente por destilación fraccionada. Estos ésteres de alquilo son excelentes materiales de partida para fabricar surfactantes para los detergentes para lavado de ropa de la invención.

Los aceites naturales apropiados para su uso como materia prima para generar el ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇, el ácido octadeceno-1,18-dioico, o sus derivados de éster de la autometátesis o la metátesis cruzada con olefinas son bien conocidos. Los aceites naturales apropiados incluyen aceites vegetales, aceites de algas, grasas animales, aceites altos, derivados de los aceites y combinaciones de los mismos. De este modo, los aceites naturales apropiados incluyen, por ejemplo, aceite de soja, aceite de palma, aceite de colza, aceite de coco, aceite de almendra de palma, aceite de girasol, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de maíz, aceite de oliva, aceite de maní, 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 mezclas de los mismos son aceites naturales preferidos.

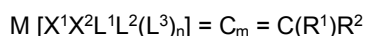
También se pueden usar aceites genéticamente modificados, por ejemplo, aceite de soja con alto contenido de oleato o aceite de algas genéticamente modificado. Los aceites naturales preferidos tienen una insaturación sustancial, ya que esto proporciona un sitio de reacción para el procedimiento de metátesis para generar olefinas. Se prefieren particularmente los aceites naturales que tienen un alto contenido de residuos de ácidos grasos insaturados derivados del ácido oleico. De este modo, los aceites naturales particularmente preferidos incluyen aceite de soja, aceite de palma, aceite de algas y aceite de colza.

Se puede usar un aceite natural modificado, tal como un aceite vegetal parcialmente hidrogenado, en lugar de o en combinación con el aceite natural. Cuando un aceite natural se hidrogena parcialmente, el sitio de insaturación puede migrar a una variedad de posiciones en el esqueleto de hidrocarburos de la unidad estructural de éster graso. Debido a esta tendencia, cuando el aceite natural modificado se somete a metátesis o metátesis cruzada con la olefina, los productos de reacción tendrán una distribución diferente y generalmente más amplia en comparación con la mezcla del producto generada a partir de un aceite natural no modificado. Sin embargo, los productos generados a partir del aceite natural modificado se convierten de manera similar en composiciones de surfactante aniónicas para los detergentes para lavado de ropa de la invención.

Una alternativa al uso de un aceite natural como materia prima para generar el ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇, el ácido octadeceno-1,18-dioico, o sus derivados éster de la autometátesis o la metátesis cruzada con olefinas es un ácido graso monoinsaturado obtenido por hidrólisis de un aceite vegetal o grasa animal, o un éster o sal de dicho ácido obtenido por esterificación de un ácido graso o sal de carboxilato, o por transesterificación de un aceite natural con un alcohol. También son útiles como composiciones de partida los ésteres grasos poliinsaturados, los ácidos y las sales de carboxilato. Las sales pueden incluir un metal alcalino (por ejemplo, Li, Na o K); un metal alcalinotérreo (por ejemplo, Mg o Ca); un metal del Grupo 13-15 (por ejemplo, B, Al, Sn, Pb o Sb), o un metal de transición, lantánido o actínido. Se describen composiciones de partida apropiadas adicionales en las páginas 7-17 de la solicitud PCT WO 2008/048522.

El otro reactivo en la reacción de metátesis cruzada es una olefina. Las olefinas apropiadas son olefinas internas o α -olefinas que tienen uno o más dobles enlaces carbono-carbono. Se pueden usar mezclas de olefinas. Preferiblemente, la olefina es una α -olefina C₂-C₁₀ monoinsaturada, más preferiblemente una α -olefina C₂-C₈ monoinsaturada. Las olefinas preferidas también incluyen olefinas internas C₄-C₉. De este modo, las olefinas apropiadas para su uso incluyen, por ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno, cis- y trans-2-buteno, 1-penteno, isohexileno, 1-hexeno, 3-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y similares, y mezclas de los mismos.

La metátesis cruzada se logra haciendo reaccionar el aceite natural y la olefina en presencia de un catalizador de metátesis homogéneo o heterogéneo. La olefina se omite cuando el aceite natural se ha sometido a metátesis, pero generalmente se usan los mismos tipos de catalizadores. Los catalizadores de metátesis homogéneos apropiados incluyen combinaciones de un haluro de metal de transición u oxo-haluro (por ejemplo, WCl₄ o WCl₆) con un cocatalizador alquilante (por ejemplo, Me₄Sn). Los catalizadores homogéneos preferidos son complejos de alquilideno (o carbeno) bien definidos de metales de transición, particularmente Ru, Mo o W. Estos incluyen catalizadores Grubbs de primera y segunda generación, catalizadores Grubbs-Hoveyda y similares. Los catalizadores de alquilideno apropiados tienen la estructura general:



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

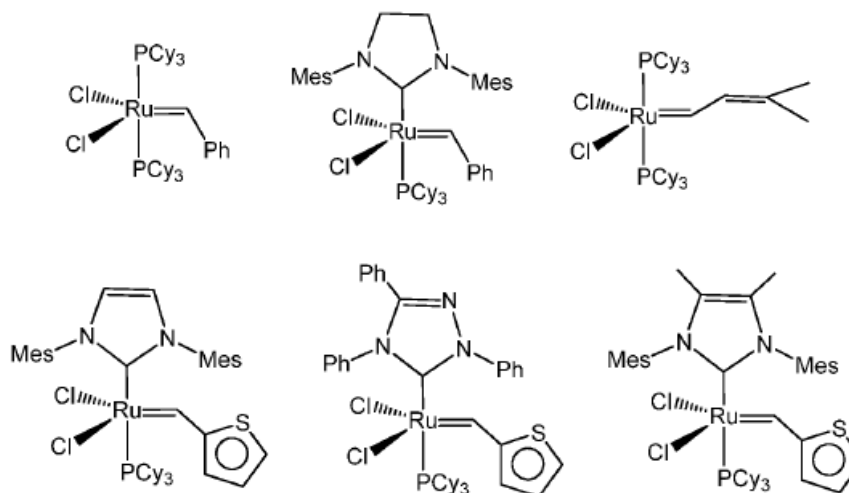
5 Los catalizadores Grubbs de primera generación entran en esta categoría donde m=n=0 y se realizan selecciones particulares para n, X¹, X², L¹, L², L³, R¹ y R² como se describe en la Publicación de la Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 2010/0145086 ("la publicación 086").

10 Los catalizadores Grubbs de segunda generación también tienen la fórmula general descrita anteriormente, pero L¹ es un ligando de carbeno donde el carbono de carbeno está flanqueado por átomos de N, O, S o P, preferiblemente por dos átomos de N. Por lo general, el ligando carbeno es parte de un grupo cíclico. También aparecen ejemplos de catalizadores Grubbs de segunda generación apropiados en la publicación 086.

15 En otra clase de catalizadores de alquilideno apropiados, L¹ es un donante de electrones neutros fuertemente coordinado como en los catalizadores Grubbs de segunda y primera generación, y L² y L³ son ligandos donadores de electrones neutros débilmente coordinantes en forma de grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos. De este modo, L² y L³ son piridina, pirimidina, pirrol, quinolina, tiofeno o similares.

20 En otra clase más de catalizadores de alquilideno apropiados, se usa un par de sustituyentes para formar un ligando bi o tridentado, tal como una bifosfina, dialcóxido o alquildicetonato. Los catalizadores de Grubbs-Hoveyda son un subconjunto de este tipo de catalizador en el que L² y R² están unidos. Por lo general, un oxígeno neutro o nitrógeno se coordina con el metal al tiempo que se une a un carbono que es α-, β- o γ- con respecto al carbono de carbeno para proporcionar el ligando bidentado. En la publicación 086 aparecen ejemplos de catalizadores Grubbs-Hoveyda apropiados.

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



30 Los catalizadores heterogéneos apropiados para su uso en la reacción de autometátesis o cruzada incluyen ciertos compuestos de renio y molibdeno como se describe, por ejemplo, por J.C. Mol in Green Chem. 4 (2002) 5 en pp. 11-12. Ejemplos particulares son sistemas catalíticos que incluyen Re₂O₇ en alúmina promovida por un cocatalizador alquilante tal como un compuesto de tetraalquil estaño, plomo, germanio o silicio. Otros incluyen MoCl₃ o MoCl₅ en sílice activada por tetraalquil estaños.

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

35 El ácido monoinsaturado C₁₀-C₁₇ derivado de metátesis, el ácido octadeceno-1,18-dioico, o sus derivados éster se convierten en subclases particulares de amidas, betaínas, amidoaminas, sulfonatos de amidoamina, alcoxilatos de éster graso, óxidos de amidoamina, sulfobetainas de amidoamina, y otras composiciones que son útiles ya sea como composiciones de surfactante para detergentes para lavado de ropa de agua fría o como potenciadores de rendimiento para detergentes de oferta. Los procedimientos de síntesis generales para hacer estas composiciones se proporcionan a continuación (Procedimientos generales C-K) y se resumen para cada composición particular preparada en la tabla 2. Por ejemplo, la betaína C10-41 se prepara convenientemente usando los métodos E, C y J

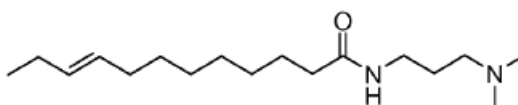
5 haciendo reaccionar metilo 9- decanoato con dimetilamina para hacer la N,N-dimetilamida, seguido de la reducción de la amida a una amina con hidruro de litio y aluminio, seguido de la cuaternización de la amina a una betaína con monocloroacetato de sodio. Esta composición es valiosa para su uso en un detergente a base de MES para la limpieza con agua fría. En otro ejemplo, C12-33, una composición útil como un refuerzo de rendimiento para un detergente de oferta, se prepara usando los métodos F y J haciendo reaccionar un ácido graso insaturado con un alcohol etoxilado para dar un éster metílico de ácido graso etoxilado, seguido de sulfitación del grupo olefina.

Nota general sobre estructuras químicas:

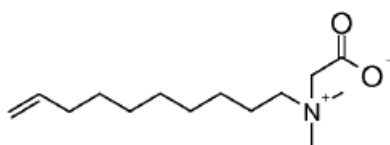
10 Como reconocerá la persona experta, los productos fabricados de acuerdo con la invención son por lo general mezclas de isómeros cis y trans. Salvo que se indique lo contrario, todas las representaciones estructurales proporcionadas en este documento muestran solo un isómero trans. La persona experta comprenderá que esta convención se usa solo por conveniencia, y que se entiende una mezcla de isómeros cis y trans a menos que el contexto indique lo contrario. (La serie de productos "C18-" en los ejemplos a continuación, por ejemplo, son nominalmente 100% isómeros trans, mientras que la serie "Mez-" son nominalmente mezclas de isómeros trans/cis 80:20). Las estructuras que se muestran a menudo se refieren a un producto principal que puede estar acompañado por una menor proporción de otros componentes o isómeros posicionales. Por ejemplo, los productos de reacción de triglicéridos modificados son mezclas complejas. Como otro ejemplo, los procedimientos de sulfonación o sulfitación a menudo dan mezclas de sultonas, alcanosulfonatos y alquenosulfonatos, además de productos isomerizados. De este modo, las estructuras proporcionadas representan productos probables o predominantes. Los cargos pueden mostrarse o no, pero se entienden, como en el caso de las estructuras de óxido de amina. Los contraiones, como en las composiciones cuaternizadas, generalmente no se incluyen, pero los expertos los entienden por el contexto.

20 Como se usa en este documento, los alcoxilatos de "EO bajo" tienen un promedio de 0.5 a 5 unidades de EO, los alcoxilatos de "EO medio" tienen un promedio de 5 a 15 unidades de EO, y los alcoxilatos de "EO alto" tienen un promedio de 15 a 50 unidades EO.

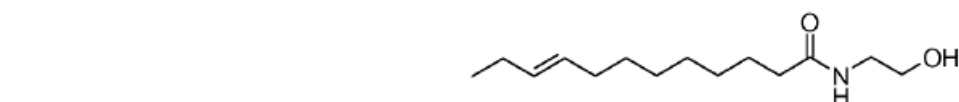
25 En una realización preferida de la invención, la composición derivada de metátesis es una amidoamina C₁₂ preparada haciendo reaccionar un derivado de ácido o éster monoinsaturado C₁₂ con dimetilaminopropilamina (DMAPA). La composición de este tipo tiene la estructura:



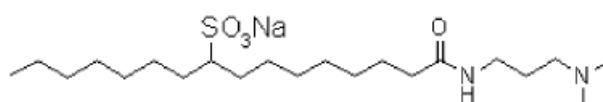
30 En otra realización preferida, la composición derivada de metátesis es una betaína C₁₀ hecha haciendo reaccionar un derivado de éster o ácido monoinsaturado C₁₀ con dimetilamina, seguido de reducción de la amida resultante, seguido de cuaternización para dar la betaína. La composición de este tipo tiene la estructura:



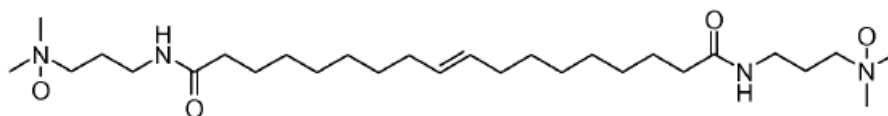
En otra realización preferida, la composición derivada de metátesis es una amida basada en etanolamina C₁₂ preparada haciendo reaccionar un derivado de ácido o éster monoinsaturado C₁₂ con monoetanolamina. La composición de este tipo tiene la estructura:



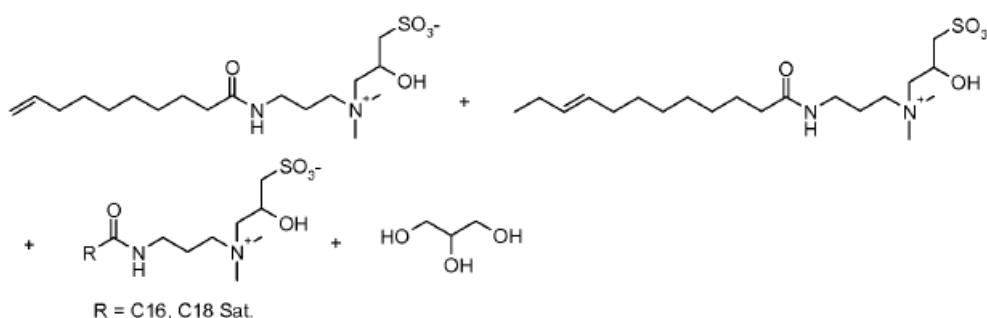
En otra realización preferida, la composición derivada de metátesis es un sulfonato de amidoamina C₁₆, que se prepara convenientemente mediante la sulfitación de la amidoamina correspondiente. La composición de este tipo tiene la estructura:



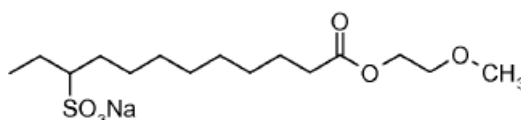
En otra realización preferida, la composición derivada de metátesis es un dióxido de diamidoamina C₁₈ preparado haciendo reaccionar un ácido octadeceno-1,18-dioico o su derivado de éster con dimetilaminopropilamina, seguido de oxidación de la diamina resultante. La composición de este tipo tiene la estructura:



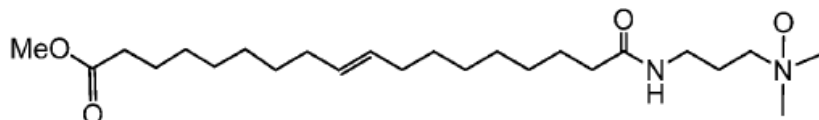
- 5 En otra realización preferida, la composición derivada de metátesis es una sulfobetaina derivada de la metátesis cruzada de aceite de soja. La composición de este tipo es el producto de sulfobetaina hecho por metátesis cruzada de aceite de soja con 1-buteno:



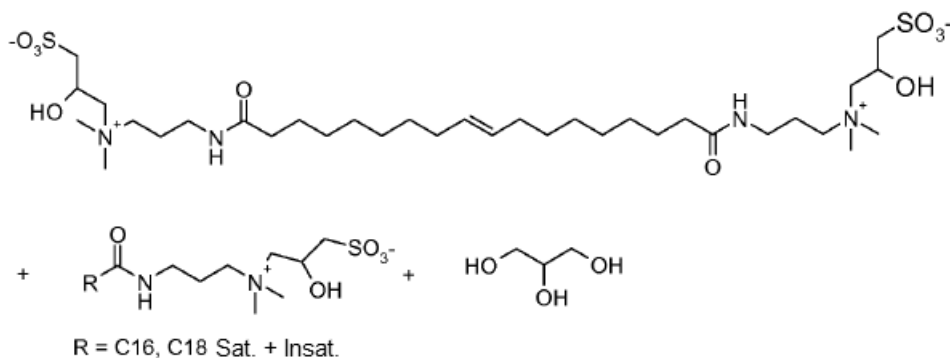
- 10 En una realización preferida, el refuerzo de rendimiento es un etoxilato de éster graso C₁₂ bajo en EO sulfonado preparado haciendo reaccionar un derivado de éster o ácido monoinsaturado C₁₂ con un etilenglicol alquil éter, seguido de sulfitación de la olefina. El refuerzo de este tipo tiene la estructura:



En otra realización preferida, el refuerzo de rendimiento es un éster de óxido de amidoamina C₁₈. El refuerzo de este tipo tiene la estructura:



- 15 En otra realización preferida, el refuerzo de rendimiento es una amidoamina sulfobetaina hecha de aceite de palma o de soja por autometátesis. El refuerzo de este tipo es el producto de sulfobetaina de la autometátesis del aceite de palma:

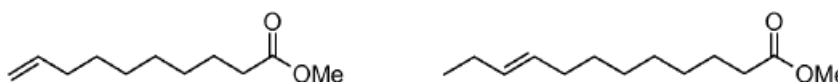


Los detergentes para lavado de ropa según la presente invención pueden incluir componentes convencionales adicionales. Por ejemplo, la formulación puede incluir uno o más aditivos tales como agentes alcalinos, adyuvantes, soluciones reguladoras, abrasivos, electrolitos, agentes blanqueadores, abrillantadores, fragancias, colorantes, agentes de control de espuma, agentes antiestáticos, agentes reductores de arrugas, agentes antiadherentes, agentes quelantes, supresores de espuma, repelentes de suciedad, agentes antirredeposición, agentes antimicrobianos, espesantes, pigmentos, potenciadores del brillo, enzimas, detergentes, surfactantes, cosolventes, dispersantes, hidrotropos, motas y similares. Para ejemplos de componentes convencionales adicionales, véanse las Patentes de los Estados Unidos Nos. 7,078,373 y 7,820,612, y la Publicación de la Solicitud de Patentes de los Estados Unidos Nos. 2008/0009430 y 2010/0016198.

Los siguientes ejemplos simplemente ilustran la invención. Los expertos en la materia reconocerán muchas variaciones que están dentro del alcance de las reivindicaciones. Los ejemplos no incluidos en las reivindicaciones se proporcionan únicamente con fines comparativos.

Síntesis de materia prima:

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



Los procedimientos de la Publicación de la Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 2011/0113679, se usan para generar materias primas C10-0 y C12-0 de la siguiente manera:

Ejemplo 1A: Metátesis cruzada de aceite de soja y 1-buteno. Un reactor Parr limpio, seco y chaqueta de acero inoxidable de 19 litros (5 galones) equipado con un tubo de inmersión, agitador superior, serpentines internos de enfriamiento/calentamiento, sonda de temperatura, válvula de muestreo y válvula de alivio se purga con argón a 0.10 MPa (15 psig). El 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 L (5 gal) durante 1 h) se agrega 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 ventila a 69 kPa (10 psig). La válvula del tubo de inmersión se conecta a un cilindro de 1 buteno (Airgas, grado CP, presión de espacio de cabeza de 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 ventila nuevamente a 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) 1-buteno hasta que se transfieren 3 mol de 1-buteno por enlace de olefina SBO al reactor (~2.2 kg de 1-buteno durante 4-5 h).

Una solución de tolueno de [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno]-diclororutenio (3-metil-2-butenilideno) (triclohexilfosfina) (C827, Materia) se prepara en un recipiente a presión Fischer-Porter disolviendo 130 mg de catalizador en 30 g de tolueno (10 mol ppm por mol de enlace de olefina de SBO). La mezcla de catalizador se agrega al reactor a través del tubo de inmersión del reactor presurizando el espacio de cabeza dentro del recipiente Fischer-Porter con argón a 0.34-0.41 MPa (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 luego se deja enfriar a temperatura ambiente mientras se ventilan los gases en el espacio de cabeza.

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

Los resultados se comparan favorablemente con rendimientos calculados para una mezcla de equilibrio hipotético: 9-decenoato de metilo (23.4% en peso), 9-dodecenoato de metilo (17.9% en peso), 9-octadecenoato de dimetilo (3.7% en peso), y 9-octadecenoato de metilo (1.8% en peso).

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

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

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

Ejemplo 1E. Separación de olefinas de triglicéridos modificados. Un matraz de fondo redondo de 12 litros equipado con una barra de agitación magnética, manto calefactor y controlador de temperatura se carga con los productos de reacción combinados de los ejemplos 1A-1D (8.42 kg). Un condensador de enfriamiento con una entrada de vacío está unido al cuello central del matraz y un matraz receptor está conectado al condensador. Los hidrocarburos volátiles (olefinas) se eliminan del producto de reacción por destilación al vacío. Temperatura del recipiente: 22°C-130°C; temperatura del cabezal de destilación: 19°C-70°C; presión: 266.6-21.3 mPa (2000-160 μ torr). Después de eliminar los hidrocarburos volátiles, quedan 5.34 kg de residuos no volátiles. Una parte alícuota de la mezcla de producto no volátil se transesterifica con metóxido de sodio en metanol como se describió anteriormente. Los productos (por GC) son: 9-decenoato de metilo (32% en peso), 9-dodecenoato de metilo (23% en peso), 9-octadecenoato de dimetilo (4% en peso) y 9-octadecenoato de metilo (5% en peso). Esta mezcla también se llama "UTG-0". (Un producto análogo hecho de aceite de palma se llama "PUTG-0").

Ejemplo 1F. Metanólisis de triglicéridos modificados. Un matraz de fondo redondo de 12 L equipado con una barra de agitación magnética, condensador, manta calefactora, 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 producto no volátil producido en el ejemplo 1E (5.34 kg). La mezcla heterogénea de color amarillo claro resultante se agita a 60°C. Después de 1 h, la mezcla se vuelve homogénea y tiene un color naranja (pH = 11). Después de 2 h de reacción, la mezcla se enfría a temperatura ambiente y se forman dos capas. La fase orgánica se lava con metanol acuoso (50% v/v, 2 x 3 L), se separa y se neutraliza mediante lavado con ácido acético glacial en metanol (1 mol de HOAc/mol de NaOMe) a pH = 6.5. Rendimiento: 5.03 kg.

Ejemplo 1G. Aislamiento de materias primas de éster metílico. Un matraz de fondo redondo de 12 litros equipado con un agitador magnético, una columna empacada y un controlador de temperatura se carga con la mezcla de éster metílico producida en el ejemplo 1F (5.03 kg), y el matraz se coloca en un manto calefactor. La columna de vidrio mide 5 cm x 91 cm (2"x 36") y contiene soportes de acero inoxidable Pro-Pak™ de 4.1 mm (0.16") (Cannon Instrument Co.). La columna está unida a un cabezal de destilación fraccionado al cual se le coloca un matraz pesado previamente de 1 L para recoger las fracciones. La destilación se realiza al vacío (13.3-16.0 mPa (100-120 μ torr)). Se usa una proporción de reflujo de 1:3 para aislar 9-decenoato de metilo ("C10-0") y 9-dodecenoato de metilo ("C12-0"). Las muestras recogidas durante la destilación, las condiciones de destilación, y la composición de las fracciones (por GC) se muestran en la tabla 1. Una proporción de reflujo de 1:3 se refiere a 1 gota recogida por cada 3 gotas enviadas de vuelta a la columna de destilación. La combinación de las fracciones apropiadas produce 9-decenoato de metilo (1.46 kg, 99.7% puro) y 9-dodecenoato de metilo (0.55 kg, >98% puro).

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

| Fracciones de destilación # | Temp. de la cabeza (°C) | Temp. del recipiente (°C) | Vacío (mPa (μ torr)) | 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 9-hexadecenoato de metilo ("C16-0")



5 Se siguen generalmente los procedimientos del ejemplo 1A, excepto que 1-octeno se somete a metátesis cruzada con aceite de soja en lugar de 1-buteno. Los productos de reacción combinados se eliminan entonces como se describe en el ejemplo 1E para eliminar la fracción de hidrocarburo insaturado más volátil de la fracción de aceite modificada. El procedimiento del ejemplo 1F se usa para convertir la fracción de aceite modificada en una mezcla de éster metílico que incluye 9-hexadecenoato de metilo. La destilación fraccionada a presión reducida se usa para aislar el producto deseado, 9-hexadecenoato de metilo de otros ésteres de metilo.

10 Cuaternización: procedimiento general C

15 Las aminas terciarias se convierten en metil quats, betaínas o sulfobetaínas por reacción con un agente cuaternizante. La cuaternización se realiza a una temperatura dentro del intervalo de 65°C a 100°C. El agente cuaternizante usado es sulfato de dimetilo para quats de metilo, monocloroacetato de sodio para betaínas o epoclorohidrina para sulfobetaínas. La cantidad de agente cuaternizante usada es desde 0.8 a 1.0 equivalentes molares en función de la cantidad de amina terciaria. La reacción se considera completa cuando el valor de la amina libre está en el intervalo deseado según lo determinado por la titulación del ácido perclórico.

Óxidos de aminas de aminas: procedimiento general D

20 Una amina terciaria se diluye con agua para formar una mezcla de 10-40% en peso, que se calienta a 50°C a 75°C bajo nitrógeno. Se agrega gota a gota solución de peróxido de hidrógeno (solución al 35%, 1 a 2.2 eq. molar) mientras se mantiene la temperatura por debajo de 75°C. La mezcla se mantiene a la temperatura de reacción durante 4 a 12 h o hasta que el nivel de peróxido libre sea inferior al 0.2% según lo determinado por el papel de yoduro de almidón.

Síntesis de amida (incluidas las amidoaminas): procedimiento general E

25 El éster metílico insaturado (monoéster C₁₀, C₁₂ o C₁₆ o diéster C₁₈) se combina con 1-6 equivalentes molares de una amina primaria o secundaria (por ejemplo, DMA, DEA, MEA, DMAPA). Si se desea, se agrega un catalizador base (por ejemplo, NaOMe u otro alcóxido). La mezcla de reacción se calienta a una temperatura dentro del intervalo de 50°C a 150°C hasta que el éster de partida se consume sustancialmente. El producto amida se purifica por destilación, lavado con agua u otro medio normal. Alternativamente, el producto se usa "tal cual" y se convierte a otros derivados.

30 Esterificación para elaborar etoxilatos (eFAME): procedimiento general F

35 Un ácido carboxílico apropiado se combina con un poli(etilenglicol)monometil éter (0.8-2.5 eq.), un catalizador ácido (por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico o similares), y opcionalmente un solvente (por ejemplo, tolueno, xileno u otros hidrocarburos capaces de formar un azeótropo de agua). La mezcla se calienta a 120°C a 180°C bajo vacío, aspersion de nitrógeno o capa de nitrógeno y se recoge el agua liberada. La reacción continúa hasta que se alcanza el valor ácido deseado.

Aminas por reducción de amida: procedimiento general G

El hidruro de litio y aluminio (o un agente reductor similar) se disuelve en un solvente (por ejemplo, éter dietílico, THF, dioxano, diglima) bajo una capa de nitrógeno. Una amida grasa apropiada se disuelve en el mismo solvente y se agrega gota a gota, manteniendo la temperatura de reacción dentro del intervalo de 25°C a 50°C. Después de la

adición, la mezcla se agita durante la noche a temperatura ambiente. Se agrega agua cuidadosamente para apagar la reacción, y se agrega hidróxido de sodio acuoso. Los sólidos se filtran y el solvente se elimina. El producto de amina se purifica por destilación.

Síntesis de imidazolina: procedimiento general H

- 5 El 9-decenoato de metilo o el 9-dodecenoato de metilo se combinan con dietilentriamina (DETA), con o sin un catalizador, en la proporción molar deseada de grupos éster a grupos amino y/o hidroxilo primarios. Por lo general, se usan dos moles de éster por cada mol de DETA. La mezcla se calienta con agitación a una temperatura dentro del intervalo de 140°C y 200°C bajo un vacío suave que evita o minimiza la evaporación de DETA de la mezcla de reacción. La reacción continúa hasta que el análisis (espectroscopía IR o RMN ¹H) indica una conversión razonablemente completa. Los contenidos se calientan luego a una temperatura dentro del intervalo de 175°C a 300°C con un vacío inferior (0.7-13.3 kPa (5-100 mm Hg)) para efectuar el cierre del anillo a la imidazolina. El punto final de la reacción se determina mediante titulación.

Sulfitación de olefinas: procedimiento general J

- 15 Un agente sulfitante (sulfito de sodio, bisulfito de sodio, metabisulfito de sodio o similares) se disuelve en agua y se combina con al menos un equivalente molar de una olefina. Opcionalmente, se incluye un catalizador (peróxidos, hierro u otros iniciadores de radicales libres). La mezcla se calienta a 50°C-100°C, durante 3-15 h hasta que la sulfitación esté razonablemente completa.

Preparación de estóolidos: procedimiento general K

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

- 25 La sulfonación se lleva a cabo en un reactor discontinuo mantenido a 20°C bajo un flujo de nitrógeno (2 L/min). El ácido graso insaturado o una mezcla de ácido graso insaturado y ácido graso saturado se agrega al cloruro de metileno. El trióxido de azufre se evapora durante 30 min. a través de un recipiente instantáneo de 140°C y se burbujea a través del reactor usando la corriente de nitrógeno en una proporción molar de SO₃ a funcionalidad alqueno de aproximadamente 1:1. La velocidad de adición de SO₃ se ajusta para mantener la temperatura de reacción a 35°C o menos. Al final de la adición, la mezcla de reacción se mantiene durante 5 minutos adicionales y la mezcla luego se concentra al vacío. El producto ácido se digiere durante 1-2 h a 50-85°C. La neutralización se realiza usando una base apropiada y la hidrólisis ocurre a 85°C con el pH mantenido con una base adicional. La ¹H RMN se usa para determinar la hidrólisis completa.

- 30 Hidrólisis de éster a ácido graso: procedimiento general L

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

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

Tabla 2. Métodos generales usados para sintetizar composiciones

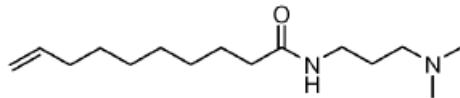
| Composición | Métodos | Composición | Métodos | Composición | Métodos | Composición | Métodos | Composición | Métodos |
|-------------|---------|-------------|---------|-------------|---------|-------------|---------|-------------|---------|
| C10-17 | E | C12-17* | E | C18-28 | E, C, J | Mez-38* | E, C | | |
| C10-18 | E, C | C12-19 | E, C, J | C18-29* | E, D | Mez-46 | E, D | | |
| C10-19 | E, C, J | C12-20 | E, D | C18-30 | E, D, J | Mez-61 | F, J | | |
| C10-20 | E, D | C12-24 | E, C | C18-32 | E, C | C18-68 | E, J | | |
| C10-21 | E, D, J | C12-30* | E | C18-33 | E, C, J | Mez-70 | E, L | | |
| C10-22 | E, C | C12-33* | F, J | C18-34 | E, C | Mez-73 | E, L, D | | |
| C10-25 | E | C12-34 | K | C18-36 | E, C | MTG-6 | E, C | | |
| C10-32* | K | C12-38 | E | Mez-36 | E, C | PMTG-11 | E, C | | |
| C10-40 | E, G, C | C16-9 | E | C18-37 | E, C, D | UTG-11 | E, C | | |
| C10-41* | E, G, C | C16-11 | E, J | Mez-37 | E, C, D | UTG-12 | E, D | | |
| C12-14 | H, C, J | Mez-26 | E | C18-38 | E, C | | | | |

Métodos: C: cuaternización a metil quat, betaina o sulfobetaina; D: oxidación de amina a óxido de amina; E: amida de éster insaturado y amina primaria o secundaria;
 F: éster metílico de ácido graso etoxilado a partir de ácido graso insaturado; G: amina de amida por reducción; H: síntesis de imidazolina a partir de ésteres metílicos insaturados; J: sulfitación de olefinas; K: preparación de estóilidos; L: hidrólisis del éster a carboxilato
 * A continuación se incluye un procedimiento de síntesis detallado para esta composición.

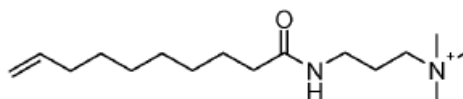
Cada una de las siguientes composiciones se prueba ya sea como componente surfactante de un detergente de limpieza con agua fría a base de MES o como un refuerzo para un detergente para lavado de ropa de oferta. A

menos que se indique lo contrario a continuación, las composiciones se preparan usando los métodos generales resumidos en la tabla 2:

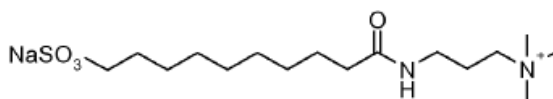
C10-17: C10 Amida DMAPA



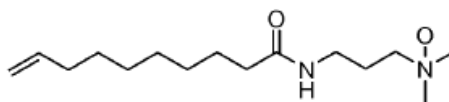
5 C10-18: C10 DMAPA Quat



C10-19: C10 DMAPA Quat Sulfonato

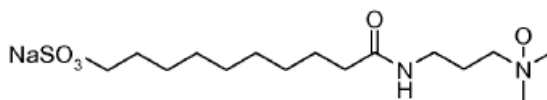


C10-20: C10 DMAPA AO

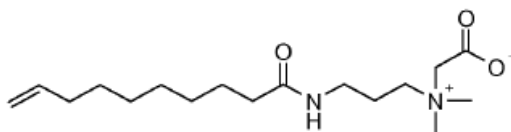


10

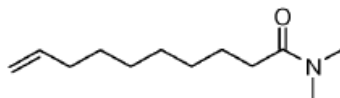
C10-21: C10 DMAPA AO Sulfonato



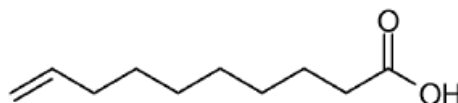
C10-22: C10 DMAPA Betaína



15 C10-25: C10 DMA Amida



C10-36: C10 ácido graso

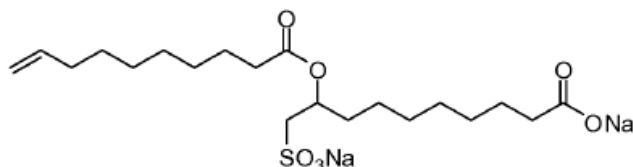


20 El éster metílico C10-0 (390.2 g) se carga en un matraz de fondo redondo equipado con un agitador superior, y los contenidos se calientan a 70°C. Se agrega hidróxido de potasio (solución al 16% en glicerina, 523 g). La mezcla se calienta a 100°C y se agregan gránulos de KOH adicionales (35.10 g). Después de agitar 17 h, la cromatografía de gases indica una conversión de -94% en el ácido graso. Se agrega KOH adicional (10 g), y la agitación continúa a 100°C, durante 4 h. La conversión por GC es >97%. La mezcla se agita a 100°C, durante otras 4 h, y luego se enfría

a 80 °C. Se agregan agua (400 mL) y solución de ácido sulfúrico al 30% (500 mL), y la mezcla se agita durante 1 h. Luego se elimina la fase acuosa. Se agrega agua (500 mL) y se reanuda el calentamiento/agitación (a 80 °C) durante 0.5 h. La fase acuosa se elimina nuevamente. El procedimiento de lavado con agua se repite dos veces más (2 x 500 mL). El producto de ácido graso crudo se elimina al vacío a 80 °C, durante 2 h para eliminar el agua y se usa sin purificación adicional. Rendimiento: 357 g.

5

C10-32: C10 UFA SLA

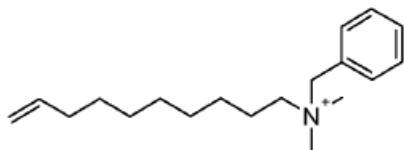


En un reactor discontinuo de sulfonación mantenido a 20 °C bajo un flujo de nitrógeno (2 L/min), se agrega C10-36 (109.6 g, 0.64 mol) al cloruro de metileno (100 mL). El trióxido de azufre (51.6 g, 0.64 mol) se evapora durante 30 minutos a través de un recipiente instantáneo de 140 °C y se burbujea a través del reactor usando la corriente de nitrógeno. La velocidad de adición de SO₃ se ajusta para mantener la temperatura de reacción a 35 °C o menos. Al final de la adición, la mezcla de reacción se mantiene durante 5 minutos adicionales y la mezcla luego se concentra al vacío. El producto ácido se digiere luego durante 1 h a 50 °C. El ácido se neutraliza usando agua (151.0 g) seguido de NaOH acuoso al 50% (41.7 g). La hidrólisis se lleva a cabo a 85 °C y el pH se mantiene con adiciones de NaOH acuoso al 50%. El análisis ¹H RMN respalda la composición propuesta para sulfo-estólido C10-32. Resultados analíticos: pH: 5.25 (como está); humedad: 51.6% en peso; sulfato de sodio: 0.51% en peso; materia no sulfonada: 0.79% en peso.

10

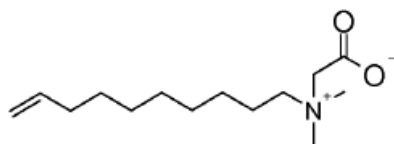
15

C10-40: C10 Bencil Quat



20

C10-41: C10 Betaína



Un matraz de fondo redondo se carga con éster metílico C10-0 (235 g) y la materia prima se desgasifica con nitrógeno. Se agrega metóxido de sodio (5 g de solución al 30% en metanol) mediante una jeringa durante 5 minutos y se aplica vacío completo. Se agrega lentamente dimetilamina (67 g) a través de un tubo de inmersión bajo la superficie. Después de la adición, la mezcla se calienta a 60 °C y se mantiene durante la noche. La amida, C10-25, se recupera por destilación al vacío (120 °C, 2.7 kPa (20 mm Hg)). Valor de yodo: 128.9 g de I₂/100 g de muestra. ¹H RMN (CDCl₃), δ (ppm): 5.8 (CH₂=CH-); 4.9 (CH₂=CH-); 2.8-3.0 (-C(O)-N(CH₃)₂); 2.25 (-CH₂-C(O)-).

25

La amida C10-25 (475 g) se agrega lentamente durante 3 h a una suspensión agitada de THF de LiAlH₄ (59.4 g) bajo nitrógeno mientras se mantiene la temperatura a 11-15 °C. La mezcla se calienta a temperatura ambiente y se agita durante la noche. La mezcla se enfría en un baño de hielo y se agrega agua (60 g) con precaución, seguido de solución de NaOH acuoso al 15% (60 g). La mezcla se calienta a temperatura ambiente y se agita durante 1 h. La mezcla se filtra y la torta del filtro se lava con THF. Los filtrados se combinan y concentran. Se agrega anhídrido ftálico (57.5 g) en porciones, y la mezcla se destila al vacío para aislar C10-38. Valor de amina: 298.0 mg de KOH/g; índice de yodo: 143.15 g de I₂/100 g de muestra; % de humedad: 0.02%. ¹H RMN (CDCl₃), δ (ppm): 5.8 (CH₂=CH-); 4.9 (CH₂=CH-); 3.7 (-CH₂-N(CH₃)₂).

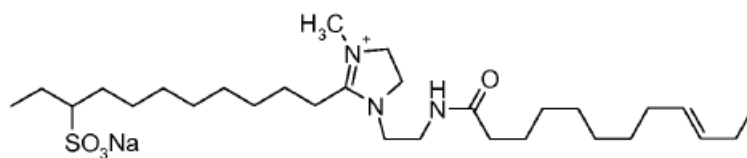
30

35

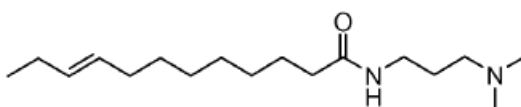
Un matraz se carga con C10-38 (114 g), agua (180 mL) y monocloroacetato de sodio (74.6 g). La mezcla se calienta a 100 °C y el pH se mantiene a 7-9 mediante la adición de NaOH al 50%. Después de 6 h, la titulación muestra 9.7% de cloruro (teórico: 10%). Al enfriar, se analiza C10-41: humedad: 49.58%; NaCl = 9.95%. ¹H RMN (D₂O), δ: 5.8 (CH₂=CH-); 4.9 (CH₂=CH-); 3.7 (-CH₂-N⁺(CH₃)₂); 3.1 (-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

40

C12-14: C12 DETA Quat Sulfonato

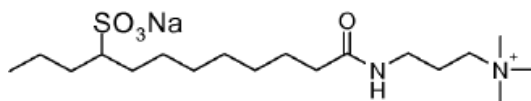


C12-17: C12 Amida DMAPA

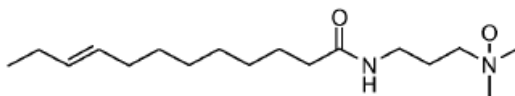


- 5 Un matraz de fondo redondo equipado con tubo de purga de nitrógeno, agitador mecánico y trampa Dean-Stark se carga con éster metílico C12-0 (670 g), 3-(dimetil-amino) propilamina ("DMAPA", 387 g) y metóxido de sodio (11.2 g de una solución al 30% en metanol). La mezcla de reacción se calienta a 100°C y se recoge metanol. La temperatura de reacción se incrementa en incrementos de 5°C hasta que la temperatura alcanza 130°C. La mezcla se mantiene a 130°C, durante 1 h, y luego se aplica un aspensor de nitrógeno bajo la superficie durante 2.5 h. La temperatura se eleva a 140°C, durante 3.5 h adicionales. El destilado recogido incluye metanol y algo de DMAPA. La
- 10 mezcla de reacción se enfría a 110°C, se interrumpe el rociado de nitrógeno y se aplica vacío. La mezcla se elimina del exceso de DMAPA (150°C, 2.7 kPa (20 mm Hg), 30 min.). El producto, amidoamina C12-17, tiene un valor de amina de 196.39 (peso equivalente: 281.3). La ¹H RMN (CDCl₃) confirma la formación de la amida, basada en la desaparición del pico del éster metílico a 3.61 ppm y la aparición de las señales DMAPA CH₂ a 3.30, 2.11 y 1.62 ppm y el N(CH₃)₂ a 2.20 ppm.

- 15 C12-19: C12 Quat DMAPA Sulfonato

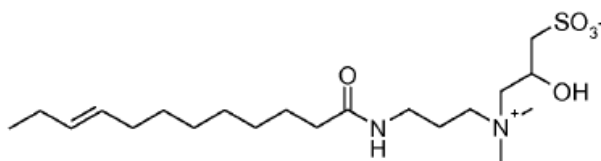


C12-20: C12 DMAPA AO



C12-24: C12 DMAPA Sulfobetaína

20



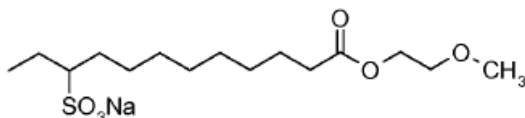
C12-30: C12 MEA Amida

25

Un matraz de fondo redondo equipado con aspensor de nitrógeno, termopar, manto calefactor, agitador y trampa Dean-Stark se carga con materia prima de éster metílico C12-0 (125.1 g, 0.596 mol) y monoetanolamina (37.2 g, 0.608 mol). La mezcla se calienta a 60°C. Se agrega metóxido de sodio (2.14 mL de solución al 30% en peso en metanol, 0.012 mol) al matraz, y la reacción exoterma a ~80°C. La mezcla se calienta luego a 100°C y se mantiene durante 2.5 h. El reactor se enfría a 90°C y se retira la trampa Dean-Stark. El vacío se aplica de forma incremental a 2.7 kPa (20 mm Hg) durante 0.5 h. El vacío se mantuvo a 2.7 kPa (20 mm Hg) durante 0.5 h, luego a 0.19 kPa (1.4 mm Hg) durante 1.0 h para eliminar el metanol residual. La espectroscopía de ¹H RMN indica una conversión razonablemente completa a C12-30. El MEA libre, determinado por titulación, es del 0.71%.

30

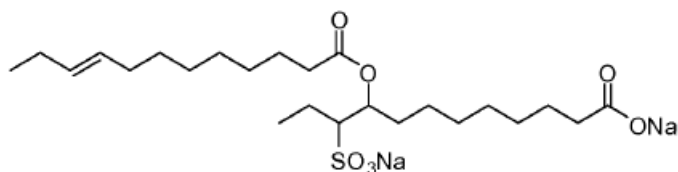
C12-33: C12 eFAME Sulfonato



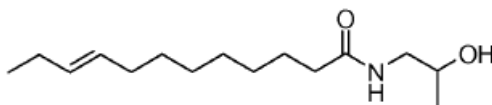
5 El ácido graso C12-39 (208.0 g, 1.022 mol) se carga en un matraz de fondo redondo equipado con un agitador superior, trampa Dean-Stark, condensador de reflujo, termopar, manto calefactor y controlador de temperatura. Se agregan 2-metoxietanol (162.0 g) y tolueno (500 mL). La mezcla se calienta a 124°C mientras se agrega ácido p-toluenosulfónico (1.7 g). El agua de reacción comienza a acumularse cuando se alcanza la temperatura diana. El calentamiento continúa durante 3 h, y la conversión al eFAME (por ¹H RMN) es del 98%. (Las señales para los hidrógenos alfa al carbonilo se usan para determinar el grado de conversión). La muestra se desmonta para eliminar el tolueno y el exceso de 2-metoxietanol. El tolueno residual se elimina agitando a 150°C bajo vacío (0.1-0.7 kPa (1-5 mm Hg)) con una purga baja de nitrógeno para dar el éster metílico de ácido graso etoxilado C12-8.

10 Un matraz de fondo redondo equipado con barra de agitación, termopar, manto calefactor, 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. Los contenidos se calientan a 45°C, y se agrega peroxibenzoato de t-butilo (2.0 mL). Por separado, el bisulfito de sodio (como Na₂S₂O₅, 41.5 g) y el sulfito de sodio (8.0 g) se disuelven en agua desionizada (137.5 g). Esta solución se agrega gota a gota a la mezcla de olefinas. Inicialmente se forma un precipitado, pero luego se disuelve. El pH se ajusta a 7 mediante la adición de hidróxido de sodio y la mezcla se agita durante la noche a 25°C. La ¹H RMN 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°C, durante 3 h, luego se enfría a temperatura ambiente y se agita durante 2 días. La ¹H RMN muestra una conversión del 80%. La mezcla se vuelve a calentar a 75°C, durante 5 h, luego se enfría a temperatura ambiente y se agita durante la noche. No se produce conversión adicional. El alcohol isopropílico se elimina y se agrega cloroformo para aislar C12-8 sin reaccionar (fase acuosa) del producto sulfonado, C12-33 (fase de cloroformo).

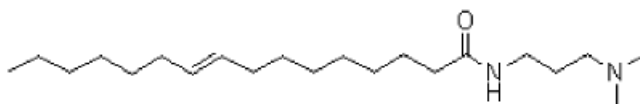
C12-34: C12 UFA SLA



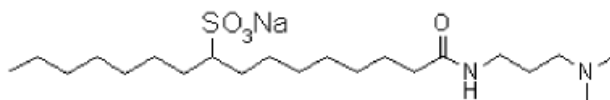
25 C12-38: C12 MIPA Amida



C16-9: C16 Amida DMAPA



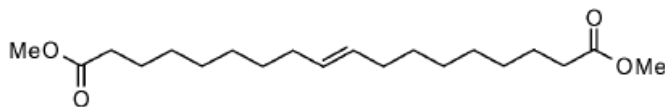
C16-11: C16 DMAPA Sulfonato



30

Síntesis de materia prima:

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



- 5 Ocho muestras de 9-dodecenoato de metilo (10.6 g cada una, véase la tabla 3) se calientan a 50°C y se desgasifican con argón durante 30 minutos. Se agrega un catalizador de metátesis ([1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno] diclororutenio(3-metil-2-butenilideno)-(triciclohexilfosfina), producto de Materia) al 9-dodecenoato de metilo (cantidad indicada en la tabla 3) y se aplica vacío para proporcionar una presión de <0.1 kPa (<1 mm Hg). Se deja que la mezcla de reacción realice la autometátesis, durante el tiempo informado. El análisis por cromatografía de gases indica que se produce dimetil 9-octadeceno-1,18-dioato con los rendimientos indicados en la tabla 3. "Mez-0" es una mezcla de isómero trans/cis 80:20 obtenida de la mezcla de reacción. La cristalización proporciona la alimentación de todos los isómeros trans, "C18-0".

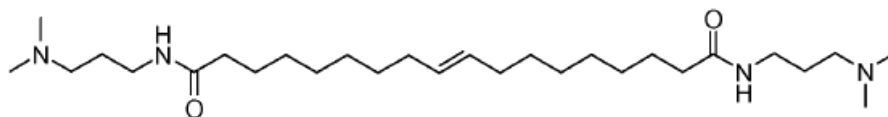
| Tabla 3. Autometátesis de 9-dodecanoato de metilo | | | |
|---|-------------------------------------|------------------------|----------------------|
| Muestra | Carga de catalizador (ppm mol/mol)* | Tiempo de reacción (h) | C18-0 (GC % de área) |
| A | 100 | 3 | 83.5 |
| B | 50 | 3 | 82.5 |
| C |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

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

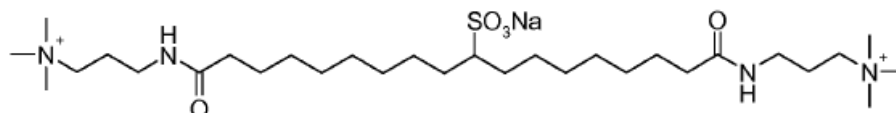
10

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

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

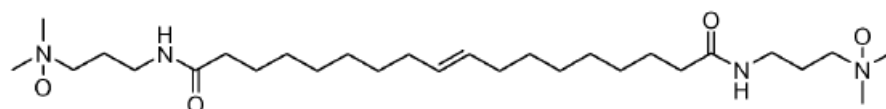


C18-28: C18 DiMIPA DiQuat Sulfonato



15

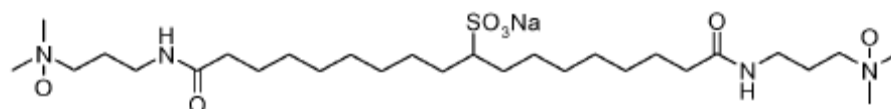
C18-29: C18 DiDMAPA DiAO (100% trans-)



Un matraz de fondo redondo equipado con un agitador mecánico se carga con diéster C18-0 (545.6 g) y DMAPA (343.3 g). Se une una trampa Dean-Stark y se agrega metóxido de sodio (20 g de solución al 30% en peso en MeOH). La temperatura se eleva a 110°C, durante 1.5 h, y se recoge metanol. La temperatura se incrementa a 150°C en incrementos a medida que disminuye la destilación. La mezcla se mantiene a 150°C, durante 6.5 horas y luego se enfría a temperatura ambiente. El análisis ¹H RMN indica una cantidad menor de éster metílico sin reaccionar. La mezcla se calienta a 180°C, durante varias horas y se agregan DMAPA adicional y metóxido de sodio. La mezcla se enfría y se neutraliza con ácido clorhídrico concentrado. Cuando la mezcla se ha enfriado a 90°C, se agrega agua desionizada, dando como resultado la precipitación de la amida para proporcionar una suspensión. Los sólidos se aíslan por filtración al vacío y se lavan con agua. El producto sólido, todo transamida C18-26, se seca al vacío. Rendimiento: 92.2%. La ¹H RMN (CDCl₃) confirma la formación de la amida, basada en la desaparición del pico del éster metílico a 3.65 ppm y la aparición de las señales DMAPA CH₂ a 3.31, 2.12 y 1.62 ppm y el N(CH₃)₂ a 2.20 ppm.

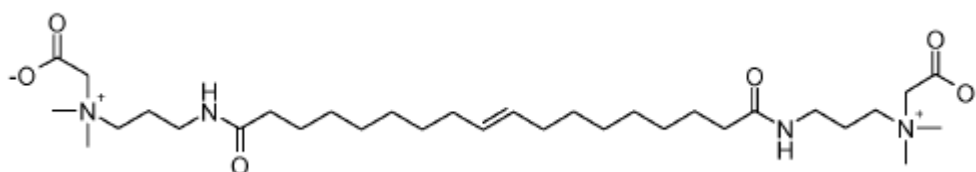
Se carga un matraz de fondo redondo con amina C18-26 (141.0 g), agua (231.2 g) y Hamp-Ex 80 (0.4 g). La mezcla se calienta a 50°C y se agrega hielo seco a pH 8.8. Cuando el pH se estabiliza, se agrega H₂O₂ acuoso (35%, 57.8 g) gota a gota sin calentar, manteniendo la temperatura por debajo de 75°C. Después de que se completa la adición de peróxido, la mezcla se calienta a 85°C, durante 18 h. La mezcla se enfría a temperatura ambiente para dar di-AO C18-29. Las titulaciones revelan: óxido de amina: 1.32 meq/g; amina libre: 0.027 meq/g; peróxido libre: 0.0019%; agua: 66.4%.

C18-30: C18 DiDMAPA DiAO Sulfonato

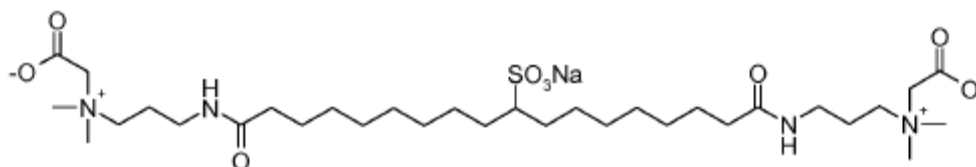


20

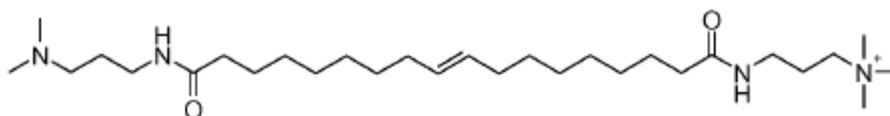
C18-32: C18 DiBetaína (100% trans-)



C18-33: C18 DiBetaína Sulfonato

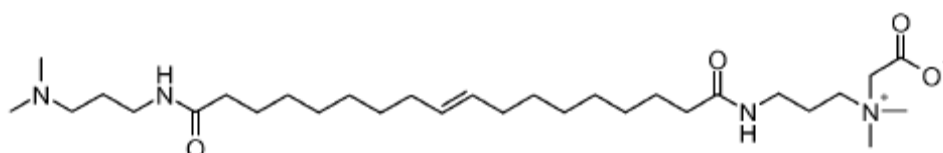


25 C18-34: C18 DiDMAPA MonoQuat (100% trans-)



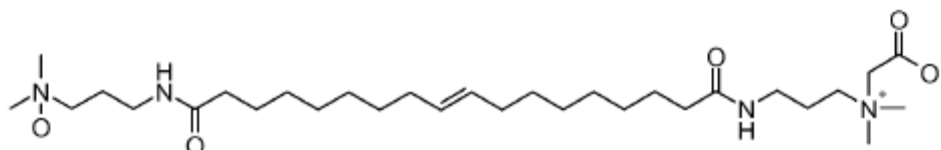
C18-36: C18 DiDMAPA Monobetaína (100% trans-)

MEZ-36: Monobetaína C18 DiDMAPA (80:20 trans-/cis-)



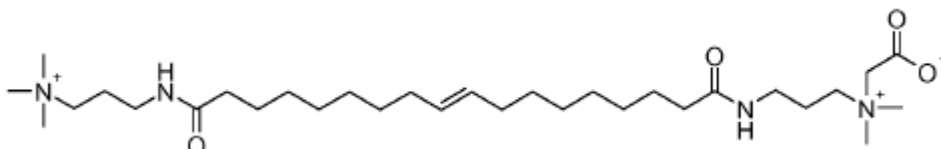
C18-37: C18 DiDMAPA Betaína AO (100% trans-)

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



C18-38: C18 DiDMAPA Betaína Quat (100% trans-)

5 MEZ-38: C18 DiDMAPA Betaína Quat (80:20 trans-/cis-)

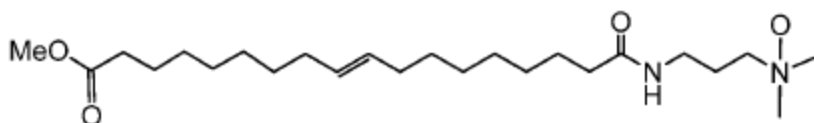


10 El éster dimetílico C18-0 (824.3 g), DMAPA (519.5 g) y la solución de metóxido de sodio (2.4% en peso de NaOMe basado en éster metílico) se calientan lentamente a 140°C y se mantienen durante varias horas. Se usa un aspersor de nitrógeno subsuperficial al final para facilitar la eliminación de metanol. La temperatura se reduce a 100°C y los contenidos se eliminan al vacío. Una solución hecha de agua desionizada (1.0 L) y H₂SO₄ al 50% (11 g) se agrega lentamente al producto de reacción fundido. La mezcla se enfría, y los sólidos pastosos se aíslan por filtración. Los sólidos se lavan con agua desionizada y el filtrado se extrae con cloroformo (2 x 250 mL). Los extractos de cloroformo se concentran, y el aceite de color amarillo resultante se identifica como el producto enriquecido en cis por ¹H RMN. El aceite de color amarillo se redissuelve en CHCl₃, se filtra a través de sílice y se combina con los sólidos pastosos. Se agrega CHCl₃ adicional (100 mL) a los contenidos, y la mezcla se remueve en un evaporador rotatorio a 70°C hasta que sea homogénea. Se aplica vacío y se elimina el CHCl₃, seguido de agua. La evaporación se interrumpe cuando el producto permanece sólido a 98°C. El producto enfriado, Mez-26, se analiza: valor de amina: 229.1 mg de KOH/g de muestra; DMAPA libre: 0.08%; humedad: 0.09%; alcalinidad total: 4.08 meq/g. ¹H RMN (CDCl₃), δ (ppm) = 5.3 (-CH=CH-); 3.25 (-C(O)-NH-CH₂-); 2.2 (-N(CH₃)₂). ¹³C RMN (CDCl₃), δ (ppm) = 130 (*trans* -CH=CH-); 129.5 (*cis*, -CH=CH-). Proporción del producto: 79.3% de *trans*, 20.7% de *cis*.

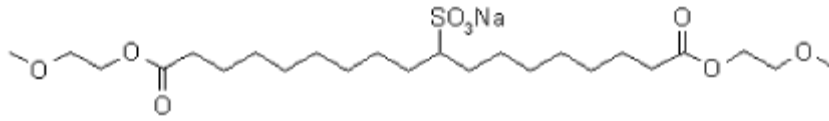
15 Se carga diamida Mez-26 (224.5 g) en un matraz con agua (322 g) y ácido cítrico (1.5 g), y los contenidos se calientan a 80°C. Se agrega lentamente monocloroacetato de sodio (57 g) en agua (200 mL) para evitar una exotermia. Cuando se completa la adición, la mezcla se calienta a 90°C y se mantiene durante 6.5 h. Se agrega monocloroacetato de sodio adicional (3.5 g), y la reacción continúa a 90°C, durante 2 h. La titulación muestra 3.82% de NaCl libre. La mezcla se enfría y el producto se transfiere a un matraz de fondo redondo con metanol. El producto de monobetaína, Mez-36, se seca hasta un sólido mediante la adición repetida de MeOH y la evaporación en un evaporador rotativo. ¹H RMN (*d*₃-MeOD), δ (ppm) = 5.35 (-CH=CH-); 3.8 (-C(O)-CH₂-N+(CH₃)₂-); 3.2 (-C(O)-CH₂-N+(CH₃)₂-).

20 Un matraz purgado con nitrógeno se carga con monobetaína Mez-36 (113.9 g), alcohol isopropílico (66 g) y etanol (30 g). La mezcla se calienta a 70°C y se agrega gota a gota sulfato de dimetilo (15.65 g). La mezcla se enfría para mantener la temperatura ~70°C. La mezcla se mantiene a 70°C, durante 3 h. Se agrega sulfato de dimetilo adicional (0.96 g) y el calentamiento continúa a 70°C, durante 3 h, luego a 85°C, durante 2 h. La mezcla se deja enfriar y se concentra. Se agrega agua (195 g) a -40% en peso de sólidos. El análisis del producto de betaína quat, Mez-38, muestra: pH: 8.35 (1% en agua); humedad: 47.7% en peso; NaCl: 4.74% en peso; sulfato de sodio: 0.3% en peso. Los datos de ¹H RMN apoyan la estructura propuesta.

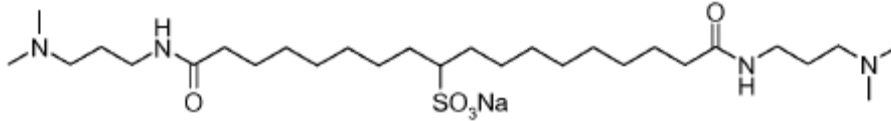
MEZ-46: C18 Éster DMAPA AO (80:20 trans-/cis-)



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

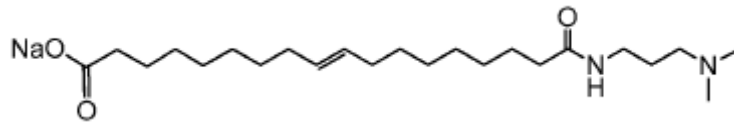


C18-68: C18 DiMAPA Amida Sulfonato (100% trans-)

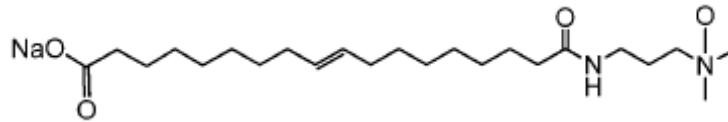


MEZ-70: C18 DMAPA Carboxilato (80:20 trans-/cis-)

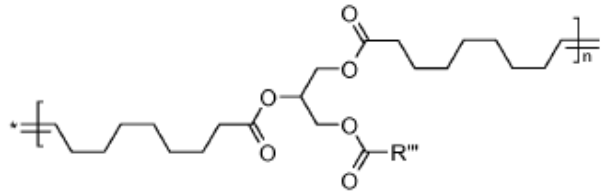
5



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

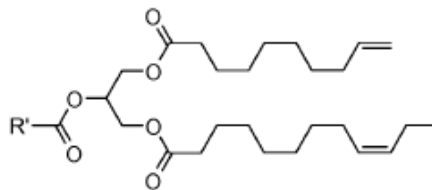


Triglicéridos modificados a base de aceite de soja ("MTG-0")



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

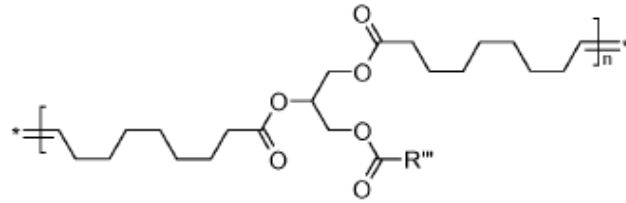
Triglicéridos Mod. de la metátesis cruzada de aceite de soja y 1-buteno ("UTG-0")



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

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

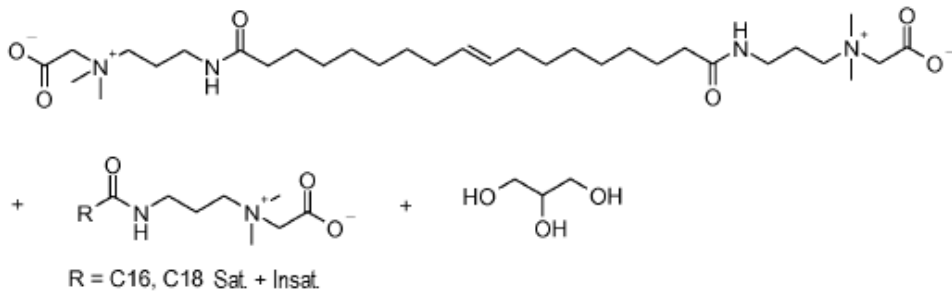
15 Triglicéridos modificados a base de aceite de palma ("PMTG-0")



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

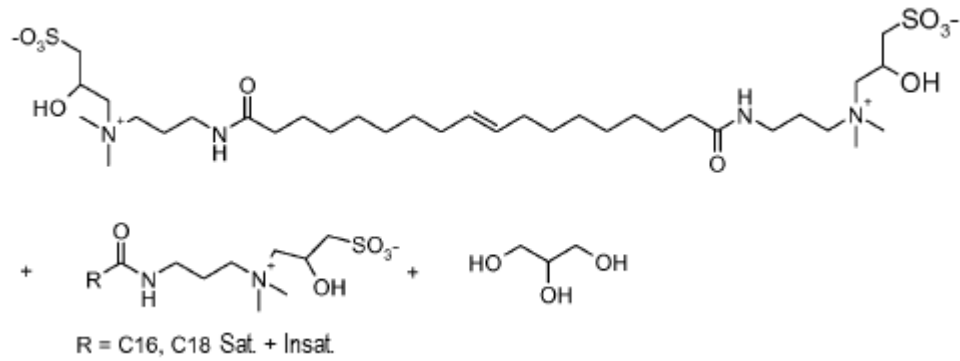
Derivados de materia prima MTG-0

MTG-6: MTG Mezcla DMAPA Betaina

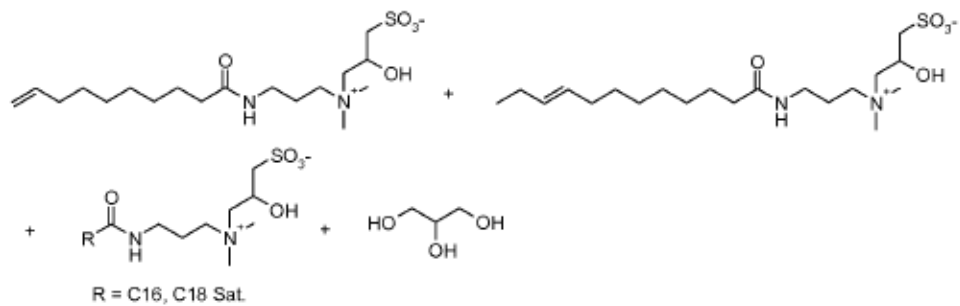


5

PMTG-11: PMTG DMAPA sulfobetaina



UTG-11: UTG DMAPA sulfobetaina



10 UTG-12: UTG DMAPA AO

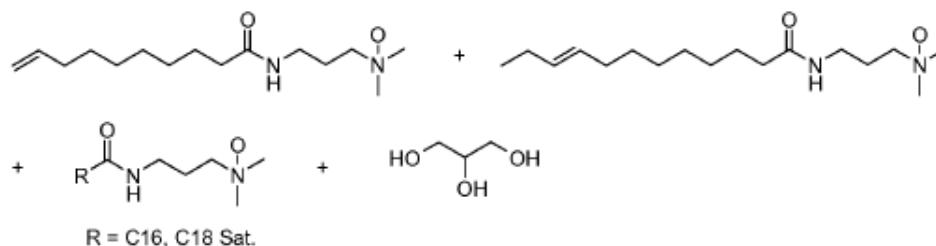


Tabla 4. Resumen de productos de triglicéridos modificados

| | Aceite de soja | | Aceite de palma | |
|----------------------|-----------------|--------------|------------------|---------------|
| | Auto-met. MTG-0 | X-met. UTG-0 | Auto-met. PMTG-0 | X-met. PUTG-0 |
| Mezcla DMAPA Betaína | MTG-6 | -- | -- | -- |
| DMAPA sulfobetaína | -- | UTG-11 | PMTG-11 | -- |
| DMAPA AO | -- | UTG-12 | -- | -- |

Parte A. Evaluación de solubilidad de concentrados MES C₁₆

5 Este método evalúa la capacidad de una muestra experimental para evitar la precipitación de un metil éster sulfonato basado en C₁₆ ("MES C₁₆") en una fórmula de detergente para ultralavado de ropa a temperaturas de almacenamiento de 5°C y 25°C. Aunque MES C₁₆ proporciona una buena limpieza en una amplia gama de suciedad, es difícil incorporarlo en detergentes para lavado de ropa debido a su solubilidad relativamente pobre en agua y surfactantes comunes.

10 Primero se prepara una mezcla concentrada que contiene la mayoría de los componentes detergentes. La mezcla se combina luego con MES C₁₆, agua y la muestra experimental que se va a analizar. El rendimiento de la muestra experimental se compara con el de Ninol® 40-CO, una cocamida DEA comercial (producto de Stepan Company).

Preparación de la mezcla concentrada:

15 El agua desionizada (90% de la cantidad total requerida) se combina primero y se mezcla a 50°C con Bio-Soft® S-101 (ácido dodecilsulfónico, 3.27% en peso, producto de Stepan). Se agrega hidróxido de sodio (solución acuosa al 50%) a pH 11 (se requiere aproximadamente el 24% de la cantidad total de 4% en peso). Se agrega ácido cítrico (solución acuosa al 50%, 6.2% en peso), seguido de trietanolamina (3.45% en peso). Se agrega lentamente Bio-Soft® EC-690 (laureth-7, 90% de activos, 27.8% en peso, producto de Stepan). El pH se ajusta al intervalo de 7.8 a 8.4, apuntando a 8.1 con la solución acuosa restante de hidróxido de sodio. Se agrega xilenosulfonato de sodio (40% de activos, 4.30% en peso), seguido de un conservante y el agua desionizada restante (c.s. a 100% en peso).

20 Preparación de un detergente para ultralavado de ropa con MES C₁₆ y la mezcla:

25 El agua desionizada (c.s. a 100% en peso) se carga a 55-60°C. La mezcla concentrada preparada anteriormente (58.0% en peso) se agrega mientras se mantiene la temperatura entre 50°C y 60°C. El MES C₁₆ (87% de activos, 10.34% en peso) se agrega lentamente y se deja disolver. Luego la mezcla se deja enfriar a 35°C. La muestra experimental o el estándar cocamida DEA (5.0% en peso) se agrega luego lentamente y la mezcla continúa hasta que el lote es homogéneo.

Evaluación de estabilidad:

30 Las muestras de detergente para ultralavado de ropa (aproximadamente 100 g) se mantienen a 25°C o 5°C, durante 4 semanas. Las muestras se controlan para detectar cambios físicos, incluida la separación de fases, la gelificación, la opacificación, la precipitación o similares, y los cambios se registran. Los resultados de la evaluación aparecen en la tabla 5. Las muestras que proporcionan un rendimiento al menos igual en esta prueba también se evalúan para el rendimiento de limpieza con agua fría (véase la parte B).

35 Como muestran los resultados, no es fácil predecir qué composiciones tendrán características de solubilidad que sean tan buenas o mejores que la cocamida DEA. Por ejemplo, C12-17 proporciona una solución transparente incluso a 5°C, mientras que C10-17, otra amida DMAPA, proporciona una solución transparente solo a temperatura ambiente, similar a la cocamida DEA.

ES 2 742 219 T3

Es evidente que un detergente ideal tendrá una estabilidad de almacenamiento tal que presenta una transición de fase por debajo de 5°C y permanezca transparente a 5°C, durante un período de tiempo prolongado. De las muestras analizadas, C12-17 cumple este criterio, pero ni el control ni las otras muestras lo hacen.

| Tabla 5. Estabilidad de almacenamiento (4 semanas) de formulaciones de detergentes para ultra lavado de ropa MES C ₁₆ ; Cocamida DEA estándar | | | |
|--|------------------|-----------------|---------------|
| Muestra | Apariencia, 25°C | Apariencia, 5°C | Clasificación |
| Control | clara | turbia | -- |
| C12-17 | clara | clara | superior |
| C10-17 | clara | turbia | igual |
| C10-41 | clara | turbia, espesa | igual |
| C10-32 | clara | opaca | igual |
| C10-40 | clara | turbia | igual |
| C12-30 | clara | turbia | igual |
| C12-34 | clara | líquido opaco | igual |
| C12-38 | clara | turbia | igual |
| C16-9 | clara | pasta opaca | igual |
| C16-11 | clara | pasta opaca | igual |
| C18-28 | clara | turbia | igual |
| C18-29 | clara | turbia | igual |
| C18-30 | clara | turbia | igual |
| C18-32 | clara | gel opaco | igual |
| C18-33 | clara | turbia | igual |
| Mez-37 | clara | pasta opaca | igual |
| C18-38 | clara | gel opaco | igual |
| Mez-38 | clara | pasta opaca | igual |
| Mez-46 | clara | pasta opaca | igual |
| Mez-61 | clara | opaca | igual |
| C18-68 | clara | turbia | igual |
| Mez-70 | clara | gel opaco | igual |
| UTG-11 | clara | opaca | igual |

| UTG-12 | clara | opaca | igual |
|--------|------------|------------------|----------|
| C10-20 | turbia | no probado | inferior |
| C10-22 | gel turbio | gel turbio | inferior |
| C12-14 | clara | gel opaco sólido | inferior |
| C12-20 | gel turbio | no probado | inferior |
| C18-36 | turbia | no probado | inferior |
| C18-37 | gel turbio | no probado | inferior |

Parte B. Rendimiento de limpieza con agua fría de los detergentes para lavado de ropa compactos

5 Este método evalúa el rendimiento de limpieza general de agua fría (13°C (55° F)) de una fórmula de detergente para lavado de ropa que comprende una mezcla concentrada de surfactantes aniónicos y no iónicos, un adyuvante, MES C₁₆ y una muestra experimental. Las formulaciones se preparan como se describe en la parte A anterior. La muestra experimental se prueba para determinar su capacidad de mejorar el rendimiento general de limpieza en relación con la cocamida DEA.

10 El detergente para lavado de ropa (30 g, véase la parte A) se carga en la lavadora, seguido de muestras de tela sucias/manchadas que se unen a las fundas de almohada. Temperatura de lavado: 13°C (55°F). Enjuague: 13°C (55°F). Las muestras se separan de las fundas de almohadas, se secan y se planchan. Las muestras se escanean para medir los valores 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 de la muestra experimental menos el SRI de una fórmula (o control) de detergente para lavado de ropa 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.

15 Se usan las siguientes muestras de tela sucias/manchadas estándar: sebo de polvo sobre algodón (DSC); sebo de ternera (BT); arcilla de caolín y grasa de lana sobre poliéster (WFK 30C), hierba sobre algodón (GC); arándano en algodón (BC); cacao sobre algodón (EMPA 112); y sangre/tinta/leche sobre algodón (EMPA 116). Se usan al menos tres de cada tipo de muestra por lavado. Las muestras se engrapan en fundas de almohada para el lavado, y se incluyen fundas de almohada adicionales para completar una carga de seis libras.

20 El mismo procedimiento se usa para lavar todas las fundas de almohada /muestras de tela, con cuidado para garantizar que la temperatura del agua, el tiempo de lavado, la forma de adición, etc., se mantengan constantes durante el procedimiento de lavado con agua fría. Cuando se completa el ciclo, las muestras se retiran de las fundas de las almohadas, 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:

$$SRI = 100 - \sqrt{(L^*_{limpia} - L^*_{lavada})^2 + (a^*_{limpia} - a^*_{lavada})^2 + (b^*_{limpia} - b^*_{lavada})^2}$$

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

30 Como se muestra en la tabla 6, cinco de las muestras de prueba funcionan mejor que la cocamida DEA, seis muestras funcionan igual que el control, y seis muestras son inferiores cuando se evalúa el rendimiento de limpieza con agua fría.

Los resultados demuestran que no es fácil predecir qué clases de compuestos proporcionarán un rendimiento que sea al menos igual al control. Por ejemplo, a pesar de que C12-17 y C10-17 son ambas amidas DMAPA, C12-17 proporciona un rendimiento superior, mientras que C10-17 tiene una calificación inferior. En otro ejemplo, aunque

tanto C12-30 como C12-38 son ambas amidas de alcanolaminas, la amida basada en etanolamina C12-30 proporciona un rendimiento superior, mientras que la amida basada en isopropanolamina C12-38 tiene una calificación inferior.

| Tabla 6. Rendimiento en la limpieza con agua fría: Valores $ \Delta SRI $ v. Cocamida DEA en una formulación de metil éster sulfonato (MES) C ₁₆ * Formulaci3n l3quida* | | | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|------|------|
| | DSC | BT | WFK | GC | BC | 112 | 116 |
| <i>Rendimientos superiores:</i> | | | | | | | |
| C10-41 | -0.6 | 2.5 | -0.3 | -0.6 | 1.6 | 1.2 | 0.3 |
| C12-17 | -0.8 | 5.4 | -0.3 | 0.8 | 1.4 | 1.2 | 0.8 |
| C12-30 | -0.6 | 1.9 | 0.0 | -0.5 | 2.5 | 0.3 | -0.5 |
| C16-11 | 0.4 | 1.1 | 0.5 | -0.6 | 0.3 | 2.0 | 1.6 |
| C18-29 | -0.6 | 1.9 | -0.5 | 0.1 | 2.3 | 1.3 | -0.4 |
| <i>Rendimiento igual a muestra control:</i> | | | | | | | |
| C16-9 | -0.1 | 1.7 | 0.7 | -1.2 | -0.4 | 1.0 | 0.7 |
| Mez-38 | -- | -0.2 | -0.7 | -1.2 | -0.2 | 1.5 | 0.9 |
| Mez-61 | 0.7 | 0.5 | 0.3 | 0.1 | 0.7 | 0.4 | -0.4 |
| Mez-70 | 0.3 | 0.5 | -0.5 | -0.7 | 0.3 | 0.0 | 0.4 |
| UTG-11 | -0.9 | 3.6 | -1.7 | -1.3 | 0.6 | -0.3 | -0.4 |
| UTG-12 | -0.6 | -0.3 | 0.2 | -0.5 | -0.2 | 0.0 | -0.7 |
| <i>Rendimientos inferiores:</i> | | | | | | | |
| C10-17 | -0.7 | -1.8 | -0.5 | -0.1 | 1.5 | 1.6 | -0.5 |
| C12-34 | -0.4 | -3.3 | 0.1 | 0.2 | 0.4 | -0.2 | -0.7 |
| C12-38 | -0.5 | -1.8 | 0.4 | 1.1 | 0.8 | -0.5 | 0.0 |
| C18-30 | -0.7 | 0.0 | -0.9 | -1.2 | 1.6 | 0.7 | -0.2 |
| C18-32 | -0.3 | -0.1 | -1.1 | 0.2 | 2.1 | 1.1 | -1.3 |
| C18-38 | -0.8 | 2.0 | -2.0 | -2.0 | 1.6 | 0.1 | -1.1 |

5 Parte C. Refuerzo para el detergente para lavado de ropa de oferta

Este método evalúa la capacidad de refuerzo de limpieza de una muestra experimental cuando se usa como aditivo en una formulación de detergente para lavado de ropa de oferta que contiene ácido dodecibencenosulfónico neutralizado, un surfactante no iónico tal como un alcohol sintético etoxilado C₁₂-C₁₅ (7 EO), ácido cítrico, monoetanolamina, trietanolamina y un conservante. La muestra experimental se prueba para determinar su capacidad de mejorar el rendimiento general de limpieza a un nivel de sólidos del 1% con respecto a Ammonyx® LO (óxido de lauramina, refuerzo estándar, producto de Stepan). La fórmula de detergente para lavado de ropa (46 g) se carga en la lavadora, seguida de muestras de tela sucia/manchada que se adhieren a las fundas de almohada. Temperatura de lavado: 32°C (90°F). Enjuague: 21°C (70°F). Las muestras se separan de las fundas de almohadas, se secan y se planchan.

10

El detergente para lavado de ropa con un refuerzo se prepara a partir de ácido dodecilbencenosulfónico neutralizado con hidróxido de sodio (Bio-Soft® S-101, 33.9% de activos, 41.3% en peso), Bio-Soft® N25-7 (etoxilato de alcohol graso, producto de Stepan, 5.00% en peso), refuerzo (ya sea la muestra experimental o Ammonyx LO, que tiene 30% de activos, 3.33% en peso, ácido cítrico (solución acuosa al 50%, 1.00% en peso), monoetanolamina (1.00% en peso), trietanolamina (1.00% en peso) y agua desionizada más conservante (balance hasta 100% en peso).

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

Se usan las siguientes muestras de tela sucias/manchadas estándar: polvo de sebo sobre algodón (DSC); polvo de sebo sobre algodón/poliéster (DSCP); sebo de ternera (BT); arcilla sobre algodón (CC); arcilla sobre algodón/poliéster (PCC); hierba sobre algodón (GC); vino tinto sobre algodón (RWC); arándano en 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 engrapan en fundas de almohada para el lavado, y se incluyen fundas de almohada adicionales para completar una carga de seis libras.

Se usa el mismo procedimiento para lavar todas las fundas/muestras, con cuidado para garantizar que la temperatura del agua, el tiempo de lavado, la forma de adición, etc., se mantengan constantes durante el procedimiento de lavado con agua fría. Cuando se completa el ciclo, las muestras se retiran de las fundas de las almohadas, se secan a fuego lento sobre una rejilla y se presionan brevemente con una plancha seca.

Se usa un espectrofotómetro Hunter LabScan® XE para determinar los valores L* a* b* para calcular el SRI para cada tipo de muestra de tela, y el índice de eliminación de manchas (SRI) se calcula como se describe en la parte B.

Como se muestra en la tabla 7, tres de las muestras de prueba funcionan tan bien como el control, una es superior, y diecisiete muestras son inferiores cuando se evalúan como potenciadores para detergentes para lavado de ropa de oferta. Los resultados demuestran que no es fácil predecir qué clases de compuestos proporcionarán un rendimiento que sea al menos igual al control.

| Tabla 7. Rendimiento como refuerzo para una formulación de detergente de oferta: Valores ΔSRI versus Ammonyx LO (óxido de lauramina) | | | | | | | | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|------|
| | DSC | DSCP | BT | CC | CCP | GC | RWC | BC | COFC | 112 | 116 | 143 |
| <i>Rendimiento superior a muestra control:</i> | | | | | | | | | | | | |
| Mez-46 | 0.9 | 1.4 | -0.3 | 0.7 | 0.4 | 1.0 | 1.6 | 0.1 | -0.4 | -0.5 | 0.7 | -0.2 |
| C12-33 | 0.7 | 0.9 | -0.7 | 0.8 | -0.3 | -1.6 | -0.3 | -0.9 | -0.5 | 0.5 | 0.3 | 0.2 |
| Mez-73 | 1.0 | 0.3 | -2.9 | 0.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 0.2 | -0.2 | 0.1 | 1.2 | 1.2 |
| PMTG - 11 | 0.5 | 0.9 | -0.7 | -0.2 | -0.4 | -0.6 | -0.1 | -0.9 | -0.6 | 0.5 | 0.1 | 0.0 |
| <i>Rendimientos inferiores:</i> | | | | | | | | | | | | |
| C10-18 | -1.1 | 0.7 | -- | -1.1 | -0.8 | -- | 0.8 | -- | -- | 1.6 | -- | -- |
| C10-19 | -2.2 | 1.1 | -- | -1.7 | 0.9 | -- | 0.7 | -- | -- | 0.2 | -- | -- |
| C10-20 | -1.0 | -1.1 | -- | 0.4 | -0.2 | -- | 0.5 | -- | -- | 0.4 | -- | -- |
| C10-21 | -1.1 | -1.0 | -- | -1.0 | -0.3 | -- | 1.0 | -- | -- | 0.1 | -- | -- |
| C10-22 | -3.0 | 0.8 | -- | -1.0 | 0.8 | -- | -0.2 | -- | -- | 0.5 | -- | -- |
| C12-24 | -0.2 | -0.8 | -- | -1.0 | -0.3 | -- | 1.1 | -- | -- | -1.5 | -- | -- |

| | | | | | | | | | | | | |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| C10-25 | -1.7 | 1.4 | -- | 0.5 | 1.1 | -- | 0.6 | -- | -- | -0.1 | -- | -- |
| C12-14 | 0.6 | 0.7 | -1.6 | -0.2 | -0.3 | -0.7 | 0.1 | -1.2 | -0.8 | 0.5 | 0.2 | -0.1 |
| C12-19 | 1.0 | 1.5 | -9.9 | 0.1 | 0.1 | 0.4 | 0.0 | 0.0 | 0.3 | 1.6 | 0.0 | 0.2 |
| C12-20 | -0.6 | -1.1 | -- | -2.3 | -0.7 | -- | 0.7 | -- | -- | -1.5 | -- | -- |
| C18-28 | 0.6 | 1.4 | -11 | -0.3 | -0.8 | 1.8 | -0.5 | -0.7 | -1.2 | 0.8 | -0.3 | -0.5 |
| C18-33 | -0.5 | 0.1 | -19 | -0.7 | -1.6 | 0.3 | -3.4 | -5.4 | -1.9 | -1.8 | 0.2 | -0.4 |
| C18-34 | 0.6 | 1.6 | -8.5 | -0.2 | -0.4 | 1.3 | -0.8 | 0.5 | -0.8 | 0.3 | 0.9 | -0.1 |
| C18-36 | -0.2 | 2.1 | -12 | -0.3 | -0.3 | -0.3 | 0.4 | -0.2 | -0.5 | 1.3 | -0.1 | 0.0 |
| C18-37 | 0.5 | 2.1 | -11 | 0.0 | -0.2 | 0.3 | 0.0 | -0.2 | -0.6 | 0.1 | 1.4 | -0.1 |
| C18-68 | 0.2 | 0.9 | -11 | -0.2 | -0.4 | 1.0 | -0.5 | -1.5 | -1.2 | 0.0 | -0.3 | 0.0 |
| MTG-6 | -2.1 | 0.3 | -- | -1.4 | 0.4 | -- | -0.8 | -- | -- | -0.4 | -- | -- |

Parte D. Rendimiento de limpieza en agua fría de una formulación de detergente en polvo

La amidoamina C12-17 se prueba como un aditivo en una formulación de detergente para lavado de ropa en polvo a base de MES C₁₆ para evaluar el rendimiento de limpieza con agua fría en relación con cocamida DEA, un estándar de la industria.

Formulación:

Componentes de fase sólida: MES C₁₆ (10.34 g, 87% de activos); cloruro de sodio (38.6 g), silicato de sodio (19.3 g), carbonato de sodio (9.60 g).

Componentes en fase líquida: alquilbencenosulfonato lineal (NaLAS, 2.95 g, 33.9% de activos); Bio-Soft® N25-7 (17.5 g), amidoamina C12-17 (5.00 g, 100% activos).

Los componentes de la fase sólida se mezclan primero, y los componentes de la fase líquida se combinan luego con los sólidos y se mezclan a mano hasta que estén homogéneos.

La dosificación de detergente se determina por la cantidad de MES C₁₆ dosificado previamente con la fórmula líquida de detergente para lavado de ropa de compactación. Para el detergente líquido, se usaron 30 g de MES activo al 9% para dar 2.7 g en la solución de lavado. Por lo tanto, la dosis de fórmula en polvo necesaria es $2.7 \times 100/8.71 = 31$ g.

El detergente en polvo se usa para lavar muestras de tela manchadas/sucias estándar a 13°C (55°F) como se ha descrito previamente en la sección de limpieza con agua fría (Parte B). Los resultados aparecen en la tabla 8. Como muestran los resultados, C12-17 proporciona un rendimiento superior en relación con la cocamida DEA cuando se usa en forma de polvo.

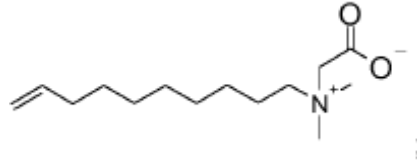
| Tabla 8. Rendimiento en la limpieza con agua fría: Valores $ \Delta\text{SRI} $ v. Cocamida DEA en una formulación de éster metil sulfonato C ₁₆ (MES) * Formulación en polvo * | | | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|-------|-------|
| | DSC | BT | WFK | GC | BC | 112 | 116 |
| <i>Rendimientos superiores:</i> | | | | | | | |
| C12-17 | 1.00 | 2.12 | 0.56 | 1.55 | 0.41 | -0.32 | -0.36 |

Los ejemplos anteriores son solo ilustrativos. Las siguientes reivindicaciones definen la invención.

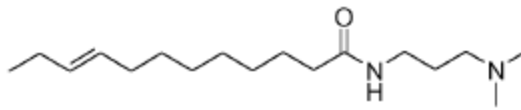
REIVINDICACIONES

1. Un detergente para lavado de ropa útil para la limpieza con agua fría, que comprende un surfactante aniónico, un surfactante no iónico, un alquil éster sulfonato graso y una composición de surfactante derivada de metátesis seleccionada del grupo que consiste en:

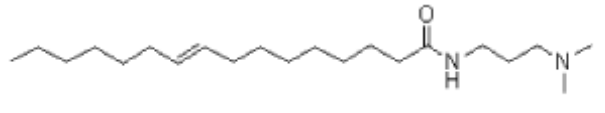
5 (a) una betaína C₁₀ que tiene la estructura:



(b) una amidoamina C₁₂ o C₁₆ que tiene la estructura:

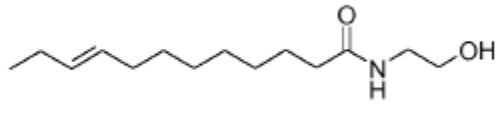


o

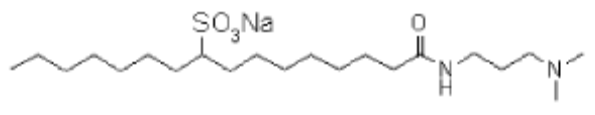


10

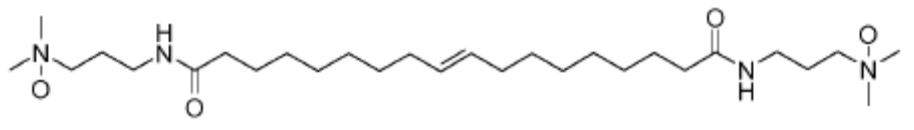
(c) una amida de etanolamina C₁₂ que tiene la estructura:



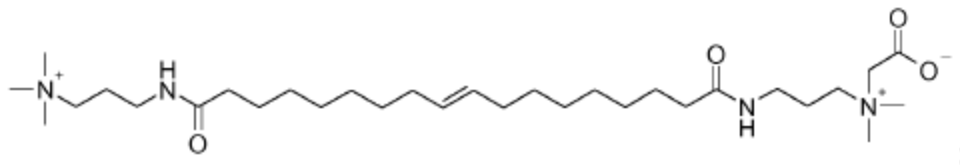
(d) un sulfonato de amidoamina C₁₆ que tiene la estructura:



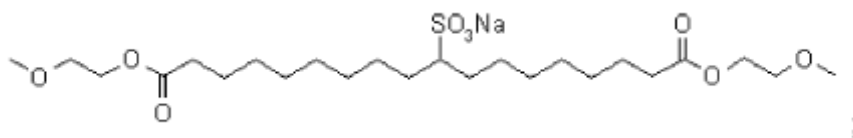
15 (e) un dióxido de diamidoamina C₁₈ que tiene la estructura:



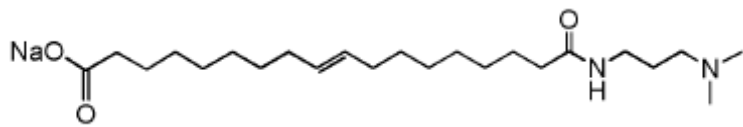
(f) una betaína de diamidoamina C₁₈ cuaternizada que tiene la estructura:



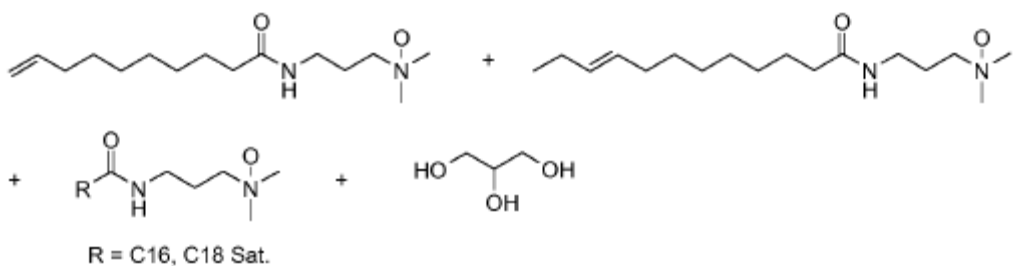
(g) un alcoxilato de éster graso C₁₈ bajo en EO sulfonado que tiene la estructura:



(h) un carboxilato de amidoamina C₁₈ que tiene la estructura:



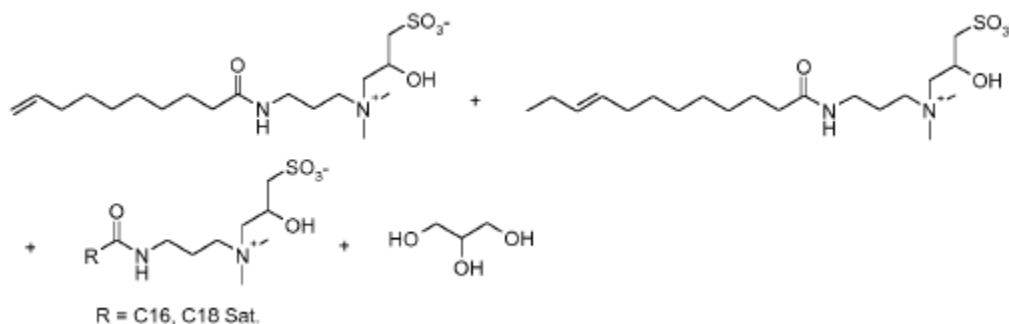
(i) una composición que se deriva de la metátesis cruzada de aceite de palma o de soja y que comprende:



5

y

(j) una composición que se deriva de la metátesis cruzada de aceite de palma o de soja y que comprende:



2. El detergente de la reivindicación 1, en el que el surfactante no iónico es un etoxilato de alcohol graso.

10 3. El detergente de la reivindicación 1, en el que la cantidad de surfactante aniónico es de 1 a 70% en peso, la cantidad de surfactante no iónico es de 5 a 70% en peso, la cantidad de alquil éster sulfonato graso es de 3 a 25% en peso, y la cantidad de composición de surfactante derivada de metátesis es de 0.5 a 10% en peso.

4. El detergente de la reivindicación 1 que comprende además agua, preferiblemente en una cantidad de 30 a 80% en peso.

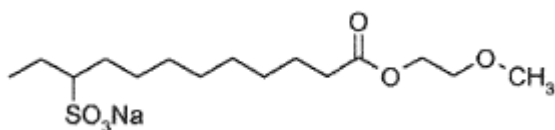
15 5. Un detergente líquido estable al almacenamiento de la reivindicación 4.

6. El detergente de la reivindicación 1 que es un líquido a 20°C y presenta una transición de fase por debajo de 5°C.

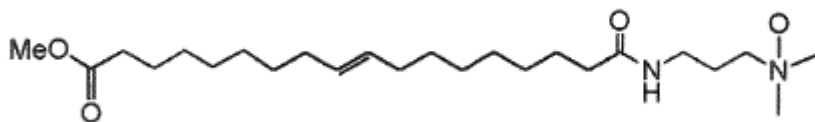
7. El detergente de la reivindicación 1, en el que la composición de surfactante tiene al menos 1% en moles de trans Δ⁹ insaturación.

20 8. Un detergente para lavado de ropa de oferta mejorada, que comprende un surfactante aniónico, un surfactante no iónico y un refuerzo de rendimiento derivado de metátesis seleccionado del grupo que consiste en:

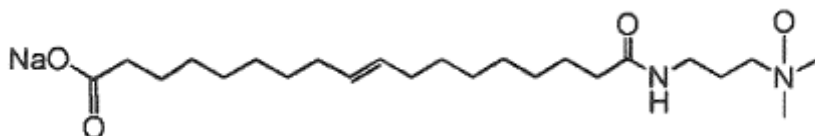
(a) un etoxilato de éster graso C₁₂ de bajo EO sulfonato que tiene la estructura:



(b) un éster de óxido de amidoamina C₁₈ que tiene la estructura:



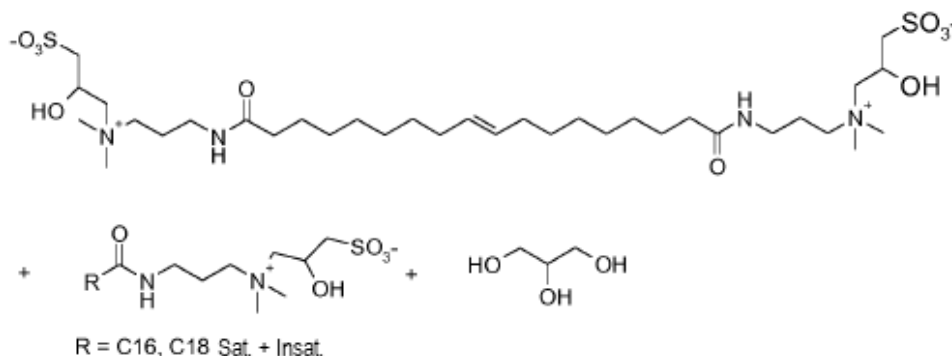
(c) un carboxilato de óxido de amidoamina C₁₈ que tiene la estructura:



5

y

(d) una composición que se deriva de la autometátesis del aceite de palma o de soja y que comprende:



10

9. El detergente de la reivindicación 8, en el que el refuerzo de rendimiento tiene al menos 1% en moles de trans Δ^9 insaturación.

10. El detergente de la reivindicación 8, en el que la cantidad de surfactante aniónico es de 1 a 70% en peso, la cantidad de surfactante no iónico es de 5 a 70% en peso, y la cantidad de refuerzo de rendimiento derivado de metátesis es de 0.1 a 5% en peso.

15

11. El detergente de la reivindicación 8 que comprende además agua, preferiblemente en una cantidad de 40 a 90% en peso.

12. Un líquido, polvo, pasta, gránulo, comprimido, sólido moldeado, lámina soluble en agua o bolsita soluble en agua que comprende el detergente de la reivindicación 1 u 8.