

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-125494- -00000-0000

Fecha: 2013-05-22 12:49:01 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 41

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TITULO DETERGENTES LIQUIDOS PARA TRABAJO LIVIANO CON BASE EN COMPOSICIONES
DERIVADAS DE LA METATESIS DE ACEITES NATURALES

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE STEPAN COMPANY

DOMICILIO Northfield, Estado de Illinois, E.U.A.

74. APODERADO LUIS FELIPE CASTILLO GIBSON

22. BOGOTÁ, D.C., 2013 22 MAYO 2013



No. 13-125494- -00000-0000

ación

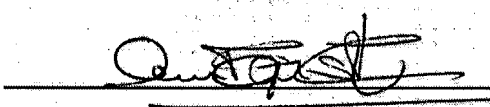


Fecha: 2013-05-22 12:49:01 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 41

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL - PCT

1	TIPO SE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☒ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
Solicitud Internacional No.		PCT/ US2011/057626	Fecha 25/10/2011
Publicación Internacional No.		WO 2012/061110 A1	Fecha 10/05/2012
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)		
DETERGENTES LÍQUIDOS PARA TRABAJO LIVIANO CON BASE EN COMPOSICIONES DERIVADAS DE LA METÁTESIS DE ACEITES NATURALES			
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)		
C11D 3/32			
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
STEPAN COMPANY		IDENTIFICACIÓN	TIPO
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCIÓN		22 W. Frontage Road	No. TELÉFONO
CIUDAD		Northfield, Estado de Illinois, E.U.A.	CORREO ELECTRÓNICO
PAIS		NACIONALIDAD O LUGAR DE CONSTITUCIÓN	
7	INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD
1	Dave R. ALLEN - Randal J. BERNHARDT - Scott DILLAVOU - Patrick Shane		E.U.A.
2	WOLFE		E.U.A.
3			E.U.A.
4			
5			
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:			
8	DATOS INVENTOR (ES)		
PAÍS RESIDENCIA		DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD
1	E.U.A.	Illinois	Chicago
2	E.U.A.	Illinois	Antioch
3	E.U.A.	Illinois	
4	E.U.A.	Illinois	Palatine
5			
DIRECCIÓN			
849 N. Franklin #1212			
39771 N. Wittenburg Drive			
145 N. Clark Drive			
OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)			
☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación			
9	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO		
LUIS FELIPE CASTILLO GIBSONE		IDENTIFICACION	
		C.C. 79.397.879 de TP 68.995 del Bogotá C.S.J.	
DIRECCIÓN		Carrera 13 No. 37-43 Piso 12	
CIUDAD		Bogotá, D.C.	
PAIS		Colombia	
No. TELÉFONO		285 7460	
CORREO ELECTRÓNICO		info@castillograu.c	
om			
No. RADICACIÓN O PORTOCOLO DE PODER GENERAL			

4

10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☒ SI ☐ NO			
(33)PAIS DE ORIGEN		CÓDIGO PAIS	(31) NÚMERO	(32) FECHA (AAAA/MM/DD)
1 E.U.A.			61/406,556 -	25.10.2010 - 25.10.2010 - 25.10.2010
2			61/406,547 -	
3			61/406,570	
11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS			
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen,				
☐ SI ☒ NO				
Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente,				
12	DECLARACION SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES			
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicional de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.				
☐ SI ☒ NO				
Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado o número de registro expedido por la Autoridad competente.				
13	REDUCCIÓN DE TASAS			
Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de la patente.				
☐ SI ☒ NO				
Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.				
Micro, pequeñas y medianas empresas ☐				
Universidades públicas o privadas ☐				
Entidades sin ánimo de lucro ☐				
Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos				
14	AUTORIZACION DE NOTIFICACIÓN EN LINEA ☐ SI ☒ NO			
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.				
15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	No. 49283	Fecha.	
16	FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL			
Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)				
				
17	ANEXOS			
Documentación Técnica		Documentación Jurídica		
Solicitud Internacional en Castellano				
1	☒ Descripción	No. De folios:	9	☒ Poderes, si fuera el caso.
2	☒ Reivindicaciones	No. Reivindicaciones:	10	☐ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante
3	☐ Dibujos y/o figuras	No. Folios:	11	☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado número de registro, si fuera al caso
4	☒ Resumen		12	☐ Copia de la licencia o autorización de conocimientos Tradicionales, o certificado o número de registro, si fuera el caso
5	☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso		13	☐ Reducción de tasas
6	☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso		Micro, pequeñas o medianas empresas	
7	☐ Arte final 12 x 12		☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea	
8	☐ Anexo formato digital		☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004	
			Universidades públicas o privadas	
			☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación	
			Entidades sin animo de lucro	
			☐ Copia de regido vigente en Cámara de comercio	
			☐ Hoja de información complementaria	
			☐ Otros, especificar	
			16	☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
			17	☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
			18	☐ Comprobante de pago de la tasa de concepto de excedente de palabras en la publicación
			19	☐ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10

STATE OF ILLINOIS

SECRETARY OF STATE

COUNTRY OF DESTINATION: COLOMBIA

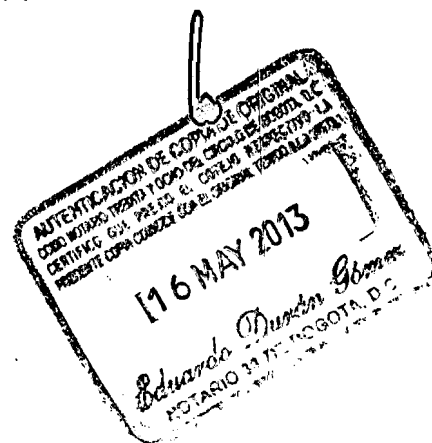
APOSTILLE

Convention de La Haye du 5 Octobre 1961

1. Country: United States of America
This public document
2. has been signed by LAURA M MARTINEZ
3. acting in the capacity of NOTARY PUBLIC, COOK COUNTY
4. bears the seal/stamp of STATE OF ILLINOIS

Certified

5. Chicago, Illinois
6. NOVEMBER 4, 2011
7. by the Secretary of State, State of Illinois
8. No. C11JW26852
9. Seal/Stamp:
10. Signature:



Jesse White

JESSE WHITE
SECRETARY OF STATE
STATE OF ILLINOIS

This Apostille only certifies the signature and the seal or stamp it bears. It does not certify content of the document for which it was issued.
THIS APOSTILLE IS NOT VALID WITHIN THE UNITED STATES OF AMERICA.

♻️ Printed on recycled paper. Printed by authority of the State of Illinois. December 2010 — 110M — I 168.3

K

**CERTIFICATE OF ASSISTANT SECRETARY
OF STEPAN COMPANY**

I, Kathleen O. Sherlock, do hereby certify that I am the duly elected, qualified and acting Assistant Secretary of Stepan Company, a corporation duly organized and existing under the laws of the State of Delaware, and that as such Assistant Secretary, I am the keeper of the records and corporate seal of said corporation.

I further certify that H. Edward Wynn is Vice President, General Counsel and Secretary and legal representative of Stepan Company.

I further certify that H. Edward Wynn is of legal age and domiciled in the United States of America.

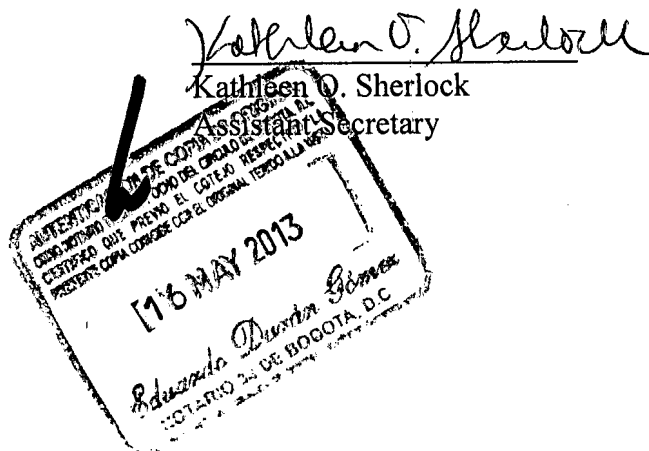
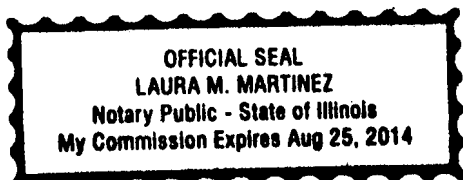
I further certify that H. Edward Wynn is authorized to sign the attached General Power of Attorney on behalf of Stepan Company.

Witness my hand and corporate seal of Stepan Company this 31st day of October, 2011.

[Corporate Seal]

Subscribed and sworn to before me
This 31st day of October, 2011

Laura M. Martinez
Notary Public



Castillo Grau & Associates

Law Offices
P.O. Box 251473
Bogotá, Colombia

FOR PATENTS AND TRADEMARKS IN

COLOMBIA

PODER GENERAL

(1) STEPAN COMPANY

domiciliado en (2) 22 W. Frontage Road,
Northfield, Estado de Illinois, E.U.A.

nombra al Dr. Germán Castillo Grau y/o Adriana
Castillo Gibsone y/o Luis Felipe Castillo Gibsone

con oficinas en la Carrera 13 No. 37-43, Piso 12
en Bogotá, D.C., Colombia como sus
representantes con poder especial amplio y
suficiente, para recabar de las oficinas y
autoridades Colombianas, administrativas,
judiciales o de policía, en primera o segunda
instancia, la Obtención de Patentes de
Invención, Registro de Marcas, de Diseños
Industriales, de Nombres y Enseñas
Comerciales, lo mismo que traspasos,
extensiones, renovaciones, cambios de nombre
y domicilio, registro de licencias de explotación y
registro de licencias de uso referentes a tales
actuaciones, a cuyo efecto les faculta para dar
ante dichas autoridades todos los pasos
necesarios al objeto indicado, elevar solicitudes,
formular descripciones, enmiendas, protestas,
declaraciones, apelaciones y reclamos, solicitar
la aplicación de medidas cautelares, aceptar en
nuestro nombre y representación la Cesión de
derechos de invención y de patente de invención
que se nos haga por cualquier persona, abonar
todos los impuestos cuotas y pagos
determinados por la ley, recibir todos los
documentos y valores dando el descargo
respectivo, llenar cualesquiera otros requisitos,
desistir, y tomar en fin todas las medidas que
creyeren conducentes al resguardo de nuestros
intereses y en caso de presentarse oposiciones
para que intervengan como demandantes o
como demandados, con todas las demás
facultades legales necesarias. Este poder
comprende además las facultades de recibir,
desistir, transigir, comprometer, sustituir, revocar
sustituciones, recibir notificaciones y nombrar
apoderados judiciales o extra-judiciales.

Dado y firmado en (4)

Firma/Signature

H. Edward Wynn

Vice President, General Counsel and Secretary

State of Illinois, County of Cook

Signed and sworn to before me this 1st day of November, 2011.

Laura M. Martinez

Laura M. Martinez, Notary Public

GENERAL POWER OF ATTORNEY

(1) STEPAN COMPANY

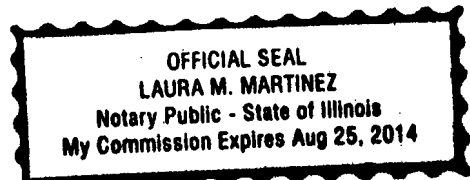
domiciled in (2) 22 W. Frontage Road, Northfield,
Illinois, U.S.A.

hereby appoint Dr. Germán Castillo Grau and/or
Adriana Castillo-Gibsone and/or Luis Felipe
Castillo-Gibsone

with offices at Carrera 13 No. 37-43, 12th Floor in
Bogotá, Colombia as our representatives with
special ample and sufficient power to obtain from
the offices and Colombian authorities,
administrative, judicial and police, in first or in
second instance, Patents of Invention,
registration of Trade or Service Marks, Industrial
Designs, of Commercial Names and Ensigns, as
well as assignments, extensions, renewals,
changes of names and addresses, registration of
licences of exploitation and licences of use
referring to said actions who are empowered to
take before said authorities all of the necessary
steps for the purposes indicated, to file
applications, to formulate descriptions,
corrections, protest, declarations, appeals and
claims, apply for precautionary measures, to
accept on our behalf and representation the
assignment of our invention and titles of
invention that may be given to us by any person,
to pay all taxes, quotas and payments
prescribed by law, to receive all the documents
and proceeds giving the respective
acquiescence or receipt, to fulfill any other
requisites to desist and take in fact any other
measures that may be deemed conducive to the
safeguard of our interests, and in case
oppositions are presented to intervene as
plaintiff or defendant, with all necessary legal
faculties. This power includes the faculties to
receive, desist, compromise, transact, substitute
it in all or in part, to revoke substitutions, to
receive notifications and to appoint judicial or
extra-judicial attorneys.

Given and signed in (4)

(Seal)



My commission expires: 08/25/2014

6

DETERGENTES LÍQUIDOS PARA TRABAJO LIVIANO CON BASE EN COMPOSICIONES DERIVADAS DE LA METÁTESIS DE ACEITES NATURALES

CAMPO DE LA INVENCION

La invención se relaciona con detergentes líquidos para trabajo liviano y particularmente con composiciones que también son útiles como surfactantes que se derivan de la metátesis de aceites naturales.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los detergentes líquidos para trabajo liviano ("LDL") por lo común se usan en líquidos para lavar platos a mano, champús, limpiadores y algunas aplicaciones en lavandería. Los detergentes son formulaciones acuosas que usualmente incluyen un surfactante aniónico, el cual es el principal productor de espuma, junto con un surfactante secundario.

Como los surfactantes aniónicos tienden a irritar la piel y causar su agrietamiento, se han desarrollado formulaciones que omiten los surfactantes aniónicos (ver, p.ej., la solicitud de publicación de patente estadounidense No. 2002/0169099) o incluyen proteasas, humectantes u otros aditivos para contrarrestar sus efectos indeseables (ver, p.ej., la patente estadounidense No. 4.451.385 y la solicitud de publicación de patente estadounidense No. 2010/0197554).

Sin embargo, más a menudo los surfactantes aniónicos (típicamente, uno o más de entre un alquilobencenosulfonato lineal, un sulfato de alcohol graso o un éter sulfato de alcohol graso) son los componentes primarios del surfactante y un reto es identificar surfactantes secundarios adecuados que se puede usar con el o los surfactantes primarios. Idealmente, el surfactante secundario mantiene o intensifica el desempeño de formación de espuma y permite que se use una menor cantidad de surfactante aniónico. La patente estadounidense No. 7.884.064, por ejemplo, enseña formulaciones de detergentes para los platos que comprenden estóridos sulfonatados (surfactante aniónico) en combinación con un óxido de amina grasa, betaina, sulfobetaina o alcanolamida como surfactante secundario.

En ocasiones se han formulado detergentes líquidos para trabajo liviano que contienen ésteres o amidas grasas obtenidas por la hidrólisis o transesterificación de los triglicéridos, los cuales típicamente son grasas animales o vegetales. Por consiguiente, la porción grasa del ácido o éster típicamente tendrá 6-22 carbonos con una mezcla de cadenas saturadas e internamente insaturadas. Dependiendo de la fuente, el ácido o éster graso suele tener una preponderancia del componente C_{16} a C_{22} . Por ejemplo, la metanólisis del aceite de soya proporciona los ésteres de metilo saturados de los ácidos palmítico (C_{16}) y esteárico (C_{18}) y los ésteres de metilo insaturados de los ácidos oleico (C_{18} monoinsaturado), linoleico (C_{18} diinsaturado) y α -linolénico (C_{18} triinsaturado). Sin embargo, estos materiales por lo general son menos que totalmente satisfactorios porque los compuestos que tienen unas cadenas de carbono tan largas pueden comportarse funcionalmente como suciedad bajo algunas condiciones de lavado.

X

Recientes mejoras en los catalizadores de metátesis (ver J.C. Mol, Green Chem. 4 (2002) 5) ofrecen la oportunidad de generar menor longitud de cadena, materias primas monoinsaturadas, las cuales son valiosas para hacer detergentes y surfactantes, a partir de aceites naturales ricos en C₁₆ a C₂₂ como el aceite de soya o el aceite de palma. El aceite de soya y el aceite de palma pueden ser más económicos que, por ejemplo, el aceite de coco, el cual es una materia prima tradicional para hacer detergentes. Como lo explica el Profesor Mol, la metátesis se basa en la conversión de las olefinas en nuevos productos por la ruptura y reformación de dobles enlaces carbono-carbono mediadas por la transición de complejos de metal carbeno. La autometátesis de un éster graso insaturado puede proporcionar una mezcla equilibrada de material de inicio, un hidrocarburo internamente insaturado y un diéster insaturado. Por ejemplo, el oleato de metilo (cis-9-octadecenoato de metilo) es convertido parcialmente a 9-octadeceno y 9-octadeceno-1,18-dioato de dimetilo, en donde ambos productos están compuestos predominantemente por el isómero trans-.

La metátesis isomeriza efectivamente el doble enlace cis- del oleato de metilo para dar una mezcla equilibrada de isómeros cis- y trans- tanto en el material de inicio "sin convertir" como en los productos de la metátesis, en donde predominan los isómeros trans-.

La metátesis cruzada de los ésteres grasos insaturados con olefinas genera nuevas olefinas y nuevos ésteres insaturados que pueden tener menor longitud de cadena y que de otro modo pueden ser difíciles de hacer. Por ejemplo, la metátesis cruzada del oleato de metilo y el 3-hexeno proporciona 3-dodeceno y 9-dodecenoato de metilo (ver también la patente estadounidense No. 4.545.941). Las olefinas terminales son objetivos sintéticos particularmente deseables y Elevance Renewable Sciences, Inc. hace poco describió una forma mejorada de prepararlas por la metátesis cruzada de una olefina interna y una α -olefina en presencia de un catalizador de rutenio alquilideno (ver la solicitud de publicación de patente estadounidense No. 2010/0145086). Se describe una amplia gama de reacciones de metátesis cruzada que involucran una α -olefina y un éster graso insaturado (como la fuente de olefina interna). Así pues, por ejemplo, la reacción del aceite de soya con propileno seguida de hidrólisis da, entre otras cosas, 1-deceno, 2-undeceno, 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 menor longitud de cadena y/o configuración predominantemente trans- de la insaturación, por lo general no se han hecho surfactantes a partir de estas materias primas.

Hace poco nosotros describimos nuevas composiciones hechas de materias primas basadas en la autometátesis de aceites naturales o la metátesis cruzada de aceites naturales y olefinas. En particular identificamos esteraminas y esterquats, amidas grasas, aminas grasas y amidoaminas, aminas cuaternizadas, betainas, sulfobetainas, alcoxilatos, sulfonatos, sulfo-estóidos y otras composiciones obtenidas de la derivación de las materias primas singulares (ver los Legajos de Apoderado co-pendientes números 102-073PCT, 102-074PCT, 102-075PCT, 102-076PCT, 102-077PCT y 102-080PCT

(Appl. Ser. Nos. __, __, __, respectivamente), todos radicados el 25 de octubre de 2011. Las materias primas, que incluyen ácidos C₁₀-C₁₇ monoinsaturados y sus derivados estéricos, de preferencia tienen por lo menos 1 mol% de trans-Δ⁹ insaturación. Como el desempeño de un surfactante particular o mezcla de surfactantes en un detergente líquido para trabajo liviano no se infiere fácilmente de la estructura del surfactante, llevamos a cabo extensas investigaciones experimentales para identificar subclases de surfactantes que tienen atributos deseables para usar en detergentes LDL.

Las nuevas clases de surfactantes siempre revisten interés para los formuladores de detergentes líquidos para trabajo liviano. Los surfactantes basados en recursos renovables seguirán gozando de demanda como alternativas a los surfactantes a base de petróleo. Las fuentes naturales tradicionales de ácidos y ésteres grasos empleados para hacer surfactantes por lo general tienen de predominio (o de forma exclusiva) isómeros cis- y carecen relativamente de porciones insaturadas de cadena corta (p.ej. C₁₀ o C₁₂). La química de la metátesis ofrece la oportunidad de generar precursores que tienen cadenas más cortas y en su mayoría isómeros trans-, lo cual podría impartir un mejor desempeño cuando los precursores se convierten en composiciones corriente abajo (p.ej., en surfactantes). Los formuladores se beneficiarán de la identificación de subclases particulares de surfactantes que se derivan de fuentes renovables y tienen atributos deseables para los detergentes LDL.

RESUMEN DE LA INVENCION

La invención se relaciona con detergentes líquidos para trabajo liviano. Los detergentes comprenden agua, por lo menos un surfactante aniónico y por lo menos un surfactante secundario. El surfactante secundario es derivado de un ácido C₁₀-C₁₇ monoinsaturado derivado de la metátesis o sus derivados estéricos. En particular, el surfactante secundario se selecciona de entre C₁₀ amidoaminas, amidoaminas C₁₀ o C₁₂ cuaternizadas, C₁₂ óxidos de amidoamina, C₁₂ sulfobetainas, amidoamina C₁₂ sulfobetainas y C₁₂ alcanolamidas. Hallamos de forma sorprendente que el reemplazo del surfactante secundario que se usa en formulaciones convencionales de detergentes líquidos para trabajo liviano con las composiciones derivadas de la metátesis arriba anotadas imparte igual o mejor desempeño de formación de espuma que las formulaciones de control.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Los detergentes líquidos para trabajo liviano de la invención comprenden agua, un surfactante aniónico y por lo menos un surfactante secundario derivado de la metátesis de un aceite natural.

La cantidad de agua que se usa suele estar en el intervalo de 50 a 99% en peso, de preferencia de 60 a 98% en peso y más de preferencia de 70 a 96% en peso. Sin embargo, el detergente LDL puede ser suministrado o vendido como un concentrado que contiene la cantidad mínima de agua necesaria para solubilizar los componentes. El formulador o incluso el cliente final pueden diluir el concentrado con agua para el uso normal.

9

Se incluye por lo menos un surfactante aniónico. Los surfactantes aniónicos por lo general tienen un peso molecular por debajo de 10.000 y comprenden uno o más grupos funcionales que exhiben una carga aniónica neta cuando se encuentran en solución acuosa. Los surfactantes aniónicos apropiados incluyen sulfatos de alquilos grasos, éter sulfatos de alquilos grasos, sulfonatos de parafina, sulfonatos de olefina, sulfonatos de alquilarilo, sulfonatos de alquiléster, sulfonatos de éster graso, ésteres de sulfosuccinato, fosfatos orgánicos, sulfatos de alquilo alcoxilados, estóridos sulfonatados y similares.

Algunos ejemplos adicionales de surfactantes aniónicos apropiados se describen en las patentes estadounidenses Nos. 3.929.678, 5.698.505, 5.929.022, 6.399.553, 6.489.285, 6.511.953, 6.949.498, 7.884.064 y en la solicitud de publicación de patente estadounidense No. 2010/0184855, cuyas enseñanzas se incorporan a la presente mediante referencia.

La cantidad de surfactante aniónico (con base en el material activo) empleada cae típicamente dentro del intervalo de 0,1 a 30% en peso, de preferencia de 0,2 a 20% en peso. Si se desea, se puede usar un surfactante aniónico derivado de la metátesis de aceites naturales además o en vez de un surfactante aniónico convencional.

Los detergentes LDL de la invención incluyen por lo menos un surfactante secundario que es derivado de la metátesis de un aceite natural. A través de extensas experimentaciones identificamos clases particulares de dichas composiciones que se desempeñan igual de bien o mejor que los surfactantes secundarios comerciales en formulaciones de detergente líquido para trabajo liviano. Así pues, los surfactantes secundarios adecuados se derivan de un ácido C_{10} - C_{17} monoinsaturado derivado de la metátesis o sus derivados estéricos y se seleccionan de entre C_{10} amidoaminas, amidoaminas C_{10} o C_{12} cuaternizadas, C_{12} óxidos de amidoamina, C_{12} sulfobetáinas, amidoamina C_{12} sulfobetáinas y C_{12} alcanolamidas.

La cantidad de surfactante secundario empleada cae típicamente dentro del intervalo de 0,1 a 10% en peso, de preferencia de 0,2 a 8% en peso y más de preferencia de 0,3 a 6% en peso.

Como lo demuestran los siguientes ejemplos, los detergentes líquidos para trabajo liviano arriba identificados rivalizan con o superan a los estándares comerciales en pruebas estándar de formación de espuma para detergentes líquidos, particularmente los que se usan para lavar platos. En particular, cuando el óxido de amina graso usual se reemplaza por un surfactante inventivo en una formulación LDL que utiliza ya sea un alquilobencenosulfonato lineal o un éter sulfato de alcohol graso como surfactante aniónico, se logra un buen desempeño de la formación de espuma. Encontramos que solamente ciertas subclases de composiciones examinadas se desempeñaban igual de bien o mejor que el control (ver las Tablas 3 y 4) en una prueba estándar de formación de espuma, en tanto que otras composiciones, a menudo estructuralmente similares, se desempeñaban deficientemente en la prueba (ver la Tabla 5).

El ácido C_{10} - C_{17} monoinsaturado o su derivado estérico empleado como reactante es derivado de la metátesis de un aceite natural. Tradicionalmente, estos materiales, sobre todo los ácidos de cadena corta y sus derivados (p.ej., ácido 9-decilénico o ácido 9-

10

dodecilénico) han sido difíciles de obtener excepto en cantidades de escala de laboratorio a un costo considerable. Con todo, debido a las recientes mejoras en los catalizadores de la metátesis, estos ácidos y sus derivados estéricos se encuentran ahora disponibles a granel a un costo razonable. Así las cosas, los ácidos y ésteres C_{10} - C_{17} monoinsaturados se generan de forma conveniente por la metátesis cruzada de aceites naturales con olefinas, de preferencia α -olefinas y particularmente etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y similares.

De preferencia, por lo menos una porción del ácido C_{10} - C_{17} monoinsaturado tiene insaturación " $\Delta 9$ ", es decir, el doble enlace carbono-carbono en el ácido C_{10} - C_{17} se encuentra en la posición 9- con respecto al carbonilo del ácido. En otras palabras, de preferencia hay siete carbonos entre el grupo carbonilo del ácido y el grupo olefina en C_9 y C_{10} . En el caso de los ácidos C_{11} a C_{17} , una cadena de alquilo de 1 a 7 carbonos, respectivamente se enlaza al C_{10} . De preferencia, la insaturación es de por lo menos 1 mol% trans- $\Delta 9$, más de preferencia por lo menos 25 mol% trans- $\Delta 9$, más de preferencia por lo menos 50 mol% trans- $\Delta 9$ y todavía más de preferencia por lo menos 80% trans- $\Delta 9$. La insaturación puede ser mayor de 90 mol%, mayor de 95 mol% o incluso de 100% trans- $\Delta 9$. En contraposición, los ácidos grasos de fuente natural que tienen $\Delta 9$ insaturación, p.ej., el ácido oleico, suelen tener ~100% isómeros cis-.

Aunque una elevada proporción de geometría trans- (particularmente la geometría trans- $\Delta 9$) puede ser deseable en los surfactantes derivados de la metátesis que se usan en los detergentes LDL de la invención, la persona medianamente versada en la técnica reconocerá que la configuración y la ubicación exacta del doble enlace carbono-carbono dependerá de las condiciones de reacción, la selección del catalizador y otros factores. Las reacciones de metátesis por lo común se acompañan de isomerización, lo cual puede o no ser deseable. Ver, por ejemplo, G. Djigoué y M. Meier, Appl. Catal. A: General 346 (2009) 158, sobre todo Fig. 3. Así pues, la persona medianamente versada 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 la metátesis en presencia de un catalizador de metátesis inactivado podría permitirle a la persona medianamente versada inducir la migración del doble enlace para dar una menor proporción de producto que tiene geometría trans- $\Delta 9$.

Una elevada proporción de contenido del isómero trans- (con respecto a la configuración usual de todo cis- del ácido o éster monoinsaturado natural) imparte diferentes propiedades físicas a las composiciones de surfactante hechas con ellos, incluidos, por ejemplo, modificaciones de la forma física, el intervalo de fusión, la compactabilidad y otras propiedades importantes. Estas diferencias deberían permitir a los formuladores que usan surfactantes mayor latitud o número de opciones cuando los usan en limpiadores, tratamiento de textiles, cuidado personal, usos agrícolas y otros usos finales, particularmente los detergentes LDL.

Los ácidos C_{10} - C_{17} monoinsaturados derivados de la metátesis adecuados incluyen, por ejemplo, ácido 9-decilénico (ácido 9-decenoico), ácido 9-undecenoico, ácido 9-dodecilénico (ácido 9-dodecenoico), ácido 9-tridecenoico, ácido 9-tetradecenoico, ácido

9-pentadecenoico, ácido 9-hexadecenoico, ácido 9-heptadecenoico y similares y sus derivados estéricos. Usualmente, la metátesis cruzada o autometátesis del aceite natural va seguida de la separación de una corriente de olefinas de una corriente modificada de aceite, típicamente por destilación y la separación de las olefinas más volátiles. La corriente de aceite modificada se hace reaccionar entonces con un alcohol bajo, típicamente metanol, para dar glicerina y una mezcla de ésteres de alquilo. Esta mezcla normalmente incluye ésteres de alquilo C₆-C₂₂ saturados, de predominio C₁₆-C₁₈ ésteres de alquilo, los cuales en esencia son espectadores en la reacción de metátesis. El resto de la mezcla del producto depende de si se usa metátesis cruzada o autometátesis. Cuando el aceite natural se somete a autometátesis, la mezcla de ésteres de alquilo incluirá un diéster C₁₈ insaturado. Cuando el aceite natural se somete a metátesis cruzada con una α -olefina, la mezcla de ésteres de alquilo incluye un éster de alquilo C₁₀ insaturado y uno o más co-productos de éster de alquilo C₁₁ a C₁₇ insaturado.

El producto C₁₀ terminalmente insaturado está acompañado de diferentes co-productos dependiendo de cuáles α -olefinas se usan como reactantes de la metátesis cruzada. Así pues, 1-butenos da un éster de alquilo C₁₂ insaturado, 1-hexeno da un éster de alquilo C₁₄ insaturado y así sucesivamente. Como se demuestra en los siguientes ejemplos, el éster de alquilo se separa fácilmente del éster de alquilo C₁₁ a C₁₇ insaturado y cada uno se purifica fácilmente por destilación fraccionada. Estos ésteres de alquilo son excelentes materiales de inicio para hacer surfactantes para los detergentes LDL de la invención.

Los aceites naturales adecuados para usar como materia prima para generar el ácido C₁₀-C₁₇ monoinsaturado o sus derivados estéricos a partir 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 de pulpa de madera, derivados de los aceites y combinaciones de los mismos. Así pues, los aceites naturales apropiados incluyen, por ejemplo, aceite de soya, aceite de palma, aceite de colza, aceite de coco, aceite de semillas de palma, aceite de girasol, aceite de cártamo, aceite de ajonjolí, 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 aves, aceite de pescado y similares. Los aceites naturales preferidos son el aceite de soya, el aceite de palma, el aceite de colza y mezclas de los mismos.

También se pueden usar aceites genéticamente modificados como, p.ej., aceite de soya alto en oleato o aceite de algas genéticamente modificado. Los aceites naturales preferidos tienen un grado sustancial de insaturación, por cuanto esto ofrece un sitio de reacción para que el proceso de metátesis genere olefinas. Se prefieren particularmente los aceites naturales que tienen un contenido elevado de residuos de ácido graso insaturado derivado de ácido oleico. De suerte que los aceites naturales particularmente preferidos incluyen aceite de soya, aceite de palma, aceite de algas y aceite de colza.

Un aceite natural modificado, como un aceite vegetal parcialmente hidrogenado, se puede usar en lugar de o en combinación con el aceite natural. Cuando un aceite natural es parcialmente hidrogenado, el lugar de la insaturación puede migrar hacia

diversas posiciones en la espina dorsal del hidrocarburo del grupo funcional éster graso. A causa de esta tendencia, cuando el aceite natural modificado se somete a autometátesis o se somete a metátesis cruzada con la olefina, los productos de la reacción tendrán una distribución diferente y por lo general más amplia que la mezcla de productos generada a partir de un aceite natural no modificado. Sin embargo, los productos generados a partir del aceite natural modificado se convierten de modo parecido en composiciones de surfactante secundario para los detergentes líquidos para trabajo liviano.

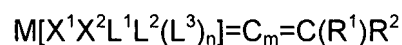
Una alternativa al uso de un aceite natural como materia prima para generar el ácido C₁₀-C₁₇ monoinsaturado o sus derivados estéricos a partir de la autometátesis o la metátesis cruzada con olefinas es un ácido graso monoinsaturado obtenido por la hidrólisis de un aceite vegetal o grasa animal o un éster o sal de dicho ácido obtenido por esterificación de un ácido graso o sal carboxilato o por transesterificación de un aceite natural con un alcohol. También útiles como composiciones de inicio son los ésteres grasos poliinsaturados, ácidos y sales de carboxilato.

Las sales pueden incluir un metal alcalino (p.ej., Li, Na o K); un metal alcalino térreo (p.ej., Mg o Ca); un metal del Grupo 13-15 (p.ej., B, Al, Sn, Pb o Sb) o un metal de transición, lantánido o actínido. Otras composiciones de inicio apropiadas se describen en las pp. 7-17 de la solicitud del PCT WO 2008/048522, cuyo contenido se incorpora a la presente mediante referencia.

El otro reactante en la reacción de metátesis cruzada es una olefina. Las olefinas adecuadas son olefinas internas o α -olefinas que tienen uno o más dobles enlaces carbono-carbono. Se pueden usar mezclas de olefinas. De preferencia, la olefina es una α -olefina C₂-C₁₀ monoinsaturada, más de preferencia una α -olefina C₂-C₈ monoinsaturada. Las olefinas preferidas también incluyen C₄-C₉ olefinas internas. Así pues, las olefinas adecuadas para usar 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 somete a autometátesis, pero por lo general se usan los mismos tipos de catalizadores. Los catalizadores de metátesis homogéneos apropiados incluyen combinaciones de un halido u oxo-hálido de un metal de transición (p.ej., WOCl₄ o WCl₆) con un co-catalizador de alquilación (p.ej., Me₄Sn). Los catalizadores homogéneos preferidos son complejos bien definidos de alquilideno (o carbeno) de metales de transición, particularmente Ru, Mo o W. Estos incluyen catalizadores de Grubbs de primera y segunda generación, catalizadores de Grubbs-Hoveyda y similares.

Los catalizadores de alquilideno apropiados tienen la estructura general:



donde M es un metal de transición del Grupo 8, L¹, L² y L³ son ligandos neutros de donantes de electrones, 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 entre H, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomo, hidrocarbilo

sustituido que contiene heteroátomo y grupos funcionales. Dos o más cualesquiera de entre X^1 , X^2 , L^1 , L^2 , L^3 , R^1 y R^2 pueden formar un grupo cíclico y cualquiera de esos grupos puede fijarse a un soporte.

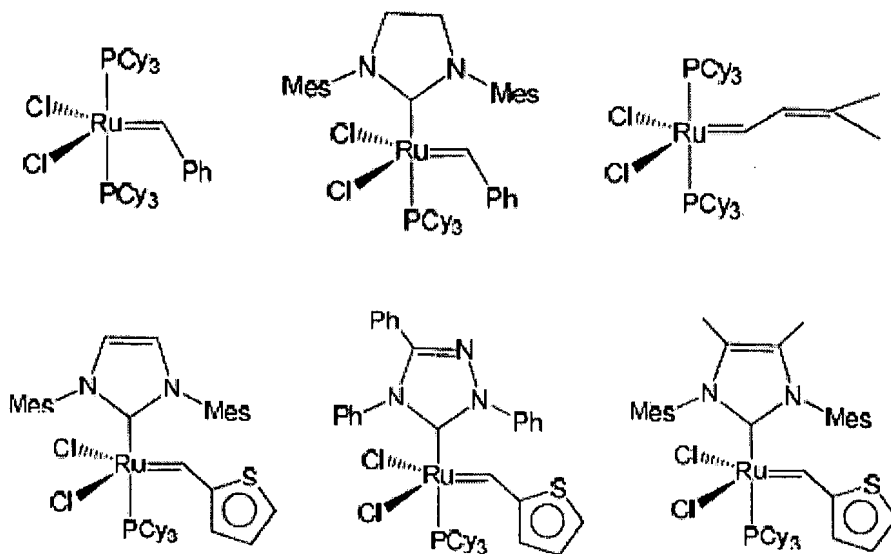
Los catalizadores de Grubbs de primera generación caen dentro de esta categoría donde $m=n=0$ y se hacen selecciones particulares para n , X^1 , X^2 , L^1 , L^2 , L^3 , R^1 y R^2 como se describe en la solicitud de publicación de patente estadounidense No. 2010/0145086 ("la publicación '086"), cuyas enseñanzas relacionadas con todos los catalizadores de metátesis se incorporan a la presente mediante referencia.

Los catalizadores de Grubbs de segunda generación también tienen la fórmula general que se describió arriba, pero L^1 es un ligando carbeno donde el carbono del carbeno está flanqueado por átomos de N, O, S o P, de preferencia por dos átomos de N. Usualmente, el ligando carbeno forma parte de un grupo cíclico. Algunos ejemplos de catalizadores de Grubbs apropiados de segunda generación también aparecen en la publicación '086.

En otra clase de catalizadores de alquilideno adecuados, L^1 es un donante neutro de electrones fuertemente coordinador como en los catalizadores de Grubbs de primera y segunda generación y L^2 y L^3 son ligandos neutros de donantes de electrones débilmente coordinadores en la forma de grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos. Así las cosas, L^2 y L^3 son piridina, pirimidina, pirrol, quinolina, tiofeno o similares.

Todavía en otra clase de catalizadores de alquilideno adecuados, se usa un par de sustituyentes para formar un ligando bi- o tridentado, como un bifosfino, dialcóxido o dicetonato de alquilo. Los catalizadores de Grubbs-Hoveyda son un subconjunto de este tipo de catalizador en el cual L^2 y R^2 están vinculados. Típicamente, un oxígeno o nitrógeno neutro coordina al metal a la vez que está también enlazado a un carbono que es α -, β - o γ - con respecto al carbono del carbeno para dar el ligando bidentado. Algunos ejemplos de catalizadores de Grubbs-Hoveyda apropiados aparecen en la publicación '086.

Las estructuras que se presentan a continuación son apenas unas pocas ilustraciones de catalizadores adecuados que se pueden usar:



14

Los catalizadores heterogéneos adecuados para usar en la reacción de autometátesis o de metátesis cruzada incluyen ciertos compuestos de renio y molibdeno como los descritos, p.ej., por J.C. Mol en Green Chem. 4 (2002) 5 en pp. 11-12. Algunos ejemplos particulares son sistemas de catalizadores que incluyen Re_2O_7 sobre alúmina promovido por un co-catalizador de alquilación como un compuesto tetraalquilo de estaño plomo, germanio o silicio. Otros incluyen MoCl_3 o MoCl_5 sobre bióxido de silicio activado por tetraalquilestaños.

Algunos ejemplos adicionales de catalizadores apropiados para autometátesis o metátesis cruzada aparecen en la patente estadounidense No. 4.545.941, cuyas enseñanzas y las referencias que allí se citan se incorporan a la presente mediante referencia.

El ácido $\text{C}_{10}\text{-C}_{17}$ monoinsaturado derivado de la metátesis o sus derivados estéricos son convertidos a subclases particulares de amidoaminas, amidoaminas cuaternizadas, óxidos de amidoamina, amidoamina sulfobetainas, alcanolamidas y otras composiciones que son útiles como surfactantes secundarios en detergentes líquidos para trabajo liviano. Los procedimientos generales de síntesis para hacer estas composiciones se dan a continuación (Procedimientos generales C-J) y se resumen para cada composición particular preparada en la Tabla 2. Por ejemplo, el sulfonato de amidoamina $\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$ cuaternizada se hace de forma conveniente usando los Métodos E y C haciendo reaccionar 9-decenoato de metilo con dimetilaminopropilamina para hacer la amida DMAPA, seguida de cuaternización del grupo de amina terciaria con sulfato de dimetilo.

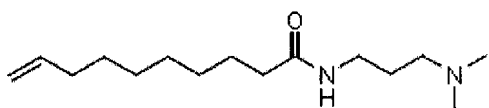
Nota general con respecto a las estructuras químicas:

Como lo reconocerá la persona medianamente versada en la materia técnica correspondiente, los productos hechos de conformidad con la invención suelen ser mezclas de isómeros cis- y trans-. Excepto si se indica otra cosa, todas las representaciones estructurales que aquí se dan muestran solamente un isómero trans.

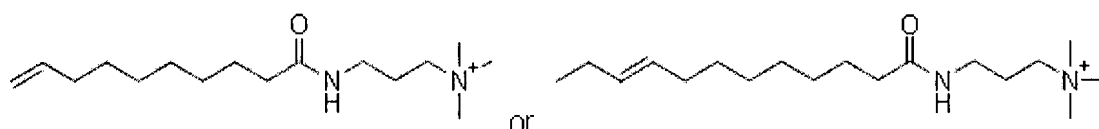
La persona medianamente versada entenderá que esta convención se usa solamente por conveniencia y que se entiende una mezcla de isómeros cis- y trans- a menos que el contexto dicte otra cosa. las series de productos "C18-" que aparecen en los siguientes ejemplos, por ejemplo, nominalmente son 100% isómeros trans- en tanto que las series "Mix-" nominalmente son mezclas 80:20 de isómeros trans-/cis-.) Las estructuras que se muestran a menudo se refieren a un producto principal que puede estar acompañado por una proporción menor de otros componentes o isómeros posicionales. Por ejemplo, los productos de la reacción de triglicéridos modificados son mezclas complejas. En otro ejemplo, los procesos de sulfonación o sulfitación suelen dar mezclas de sulfonas, alcanosulfonatos y alquenosulfonatos, además de productos isomerizados. Así pues, las estructuras que se muestran representan productos probables o predominantes. Puede que se muestren o no las cargas, pero se entienden, como en el caso de las estructuras de óxido de amina. Los contraiones, como en el caso de las composiciones cuaternizadas, no se incluyen de ordinario, pero la persona medianamente versada los entiende gracias al contexto.

Tal como se usa en este contexto, los alcoxilatos de "bajo EO" tienen un promedio de 0,5 a 5 unidades EO, alcoxilatos de "medio EO" tienen un promedio de 5 a 15 unidades EO y alcoxilatos de "alto EO" tienen un promedio de 15 a 50 unidades EO.

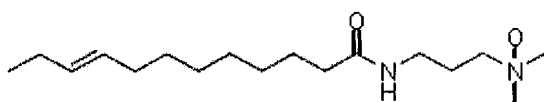
En algunos detergentes LDL preferidos, el surfactante secundario es una C10 amidoamina. Una C10 amidoamina ejemplar se obtiene de forma conveniente haciendo reaccionar 9-decenoato de metilo (obtenido de la metátesis de un aceite natural) con DMAPA y tiene la estructura:



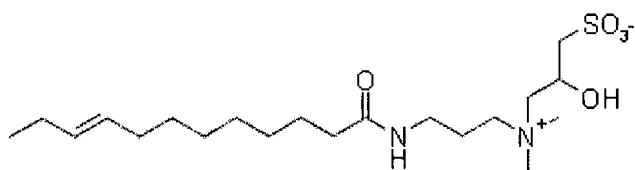
En otros detergentes LDL preferidos, el surfactante secundario es una amidoamina C10 o C12 cuaternizada. Las amidoaminas cuaternizadas de forma conveniente se obtienen haciendo reaccionar 9-decenoato de metilo o 9-dodecenoato de metilo con DMAPA, seguido de la cuaternización con sulfato de dimetilo, cloruro de metilo u otros agentes de cuaternización adecuados. Los ejemplos incluyen:



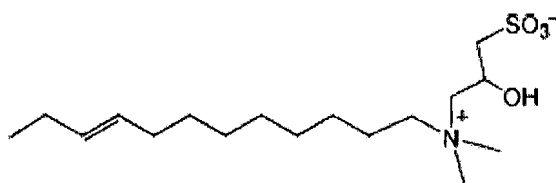
En otros detergentes LDL preferidos el surfactante secundario es un óxido de C12 amidoamina. Los óxidos de amidoamina ejemplares se obtienen haciendo reaccionar las amidoaminas que se describieron arriba con peróxido de hidrógeno u otros oxidantes adecuados para dar el óxido de amina. Un ejemplo preferido:



En otros detergentes LDL preferidos, el surfactante secundario es una amidoamina C12 sulfobetaina. Las amidoamina sulfobetainas ejemplares se obtienen haciendo reaccionar las amidoaminas que se describieron arriba con el producto de la reacción de epiclorhidrina y metabisulfito de sodio. Un ejemplo preferido:

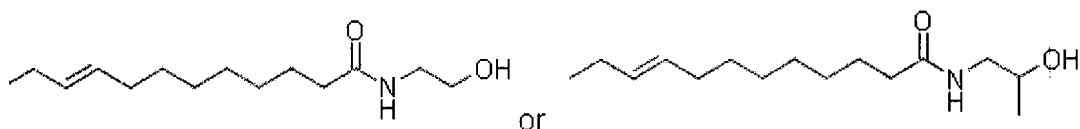


En otros detergentes LDL preferidos, el surfactante secundario es una C12 sulfobetaina. Las sulfobetainas ejemplares se obtienen haciendo reaccionar a amina grasa con el producto de la reacción de epiclorhidrina y metabisulfito de sodio. Un ejemplo preferido:



6

En otros detergentes LDL preferidos el surfactante secundario es una C12 alcanolamida. Las alcanolamidas ejemplares se obtienen haciendo reaccionar 9-dodecenoato de metilo con una alcanolamina como etanolamina, isopropanolamina o similares. Dos ejemplos:



Un solvente orgánico, de preferencia uno que sea hidrosoluble, se puede incluir en los detergentes LDL. Los solventes preferidos incluyen alcoholes, glicoles, éteres glucólicos, ésteres de éteres glucólicos, amidas, ésteres y similares. Algunos ejemplos incluyen C₁-C₆ alcoholes, C₁-C₆ dioles, C₃-C₂₄ éteres glucólicos y mezclas de los mismos. Los alcoholes adecuados incluyen, por ejemplo, metanol, etanol, 1-propanol, isopropanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, alcohol amílico y mezclas de los mismos. Los éteres glucólicos adecuados incluyen, p.ej., éter n-butílico de etilenglicol, éter n-propílico de etilenglicol, éter metílico de propilenglicol, éter n-propílico de propilenglicol, éter tert-butílico de propilenglicol, éter n-butílico de propilenglicol, éter n-butílico de dietilenglicol, éter metílico de dipropilenglicol y similares y mezclas de los mismos. Los ésteres de éteres glucólicos apropiados incluyen, por ejemplo, acetato de éter metílico de propilenglicol, acetato de éter n-butílico de propilenglicol y similares. Otros solventes orgánicos adecuados para usar en detergentes LDL son bien conocidos y han sido descritos, por ejemplo, en las patentes estadounidenses Nos. 5.814.590, 6.284.723, 6.399.553 y 6.605.584 y en la solicitud de publicación de patente estadounidense No. 2010/0184855, cuyas enseñanzas se incorporan a la presente mediante referencia.

Los detergentes líquidos para trabajo liviano pueden incluir surfactantes convencionales adicionales, incluidos surfactantes no iónicos y anfotérico o zwitteriónicos. Los surfactantes no iónicos típicamente funcionan como agentes humectantes, hidrotropos y/o acopladores. Los surfactantes no iónicos adecuados incluyen, por ejemplo, alcoholes grasos, ésteres de alcoholes grasos, etoxilatos de alcoholes grasos, etoxilatos de alquilfenol, copolímeros de bloque de alcoxilato, amidas grasas alcoxiladas, amidas grasas, óxidos de aminas grasas, alcoxilatos de aceite de ricino, ésteres de polioles, ésteres de metilos grasos, ésteres de glicerol, ésteres de glicoles grasos, etoxilatos de aminas del sebo, ésteres de polietilenglicol y similares. Se prefieren los etoxilatos de alcoholes grasos. Los surfactantes anfotéricos adecuados incluyen, por ejemplo, óxidos de amina, betaínas, sulfobetáinas y similares.

Algunos ejemplos específicos incluyen óxido de cocoamidopropilamina, óxido de cetamina, óxido de lauramina, óxido de miristilamina, óxido de estearamina, betaínas de alquilo, cocobetáinas y betaínas de amidopropilo, (p.ej., betaínas de laurilo, betaínas de cocoamidopropilo, betaínas de lauramidopropilo) y combinaciones de los mismos. Otros surfactantes iónicos y anfotéricos adecuados se revelan en las patentes estadounidenses Nos. 5.698.505, 5.814.590, 6.281.178, 6.284.723, 6.605.584 y 6.511.953, cuyas enseñanzas relacionadas con esos surfactantes se incorporan a la presente mediante referencia.

El detergente líquido para trabajo liviano puede incluir componentes convencionales adicionales. Por lo común, los detergentes incluyen uno o más aditivos como reforzadores de detergencia, amortiguadores, abrasivos, electrolitos, diaminas, agentes blanqueadores, fragancias, colorantes, agentes de control de espuma, intensificadores de espuma, estabilizadores poliméricos de espumas, agentes antimicrobianos, espesantes, pigmentos, intensificadores de lustre, enzimas, dispersantes, hidrotropos, opacificadores, quelantes, preservativos, absorbentes de luz UV, estabilizadores de color, vitaminas, extractos de hierbas, emolientes, acondicionadores para la piel, humectantes, modificadores de la reología, agentes de iridiscencia y similares. Hay algunos ejemplos específicos en las patentes estadounidenses Nos. 5.698.505, 6.365.561, 6.528.477, 7.169.745 y 7.884.064 y en la solicitud de publicación de patente estadounidense No. 2010/0197554, cuyas enseñanzas se incorporan a la presente mediante referencia.

Los siguientes ejemplos simplemente ilustran la invención. La persona medianamente versada en el estado de la técnica reconocerá muchas variaciones que caen dentro del espíritu de la invención y el alcance de las reivindicaciones.

Síntesis de materias primas:

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



Los procedimientos de la solicitud de publicación de patente estadounidense No. 2011/0113679, cuyas enseñanzas se incorporan a la presente mediante referencia, se usan para generar materias primas C₁₀₋₀ y C₁₂₋₀ como sigue:

Ejemplo 1A: Metátesis cruzada de aceite de soja y 1-buteno. Un reactor de Parr de 5 galones limpio y seco con camisa de acero inoxidable equipado con un tubo de inmersión, agitador elevado, bobinas internas de calentamiento/enfriamiento, sonda de temperatura, válvula de muestreo y válvula de escape se purga con argón a 103,4 MPa. Se añade aceite de soja (SBO, 2,5 kg, 2,9 moles, Costco, Mn = 864,4 g/mol, insaturación 85% en peso, rociado con argón en un recipiente de 19 L 5 durante 1 h) al reactor de Parr. El reactor se sella y el SBO se purga con argón durante 2 h mientras se enfría a 10°C. Después de 2 h, el reactor se desfoga a 67 MPa. La válvula del tubo de inmersión se conecta a un cilindro de 1-buteno (Airgas, grado CP, 227,5 MPa de presión de espacio de cabeza, >99% en peso) y se vuelve a presurizar hasta 103,4 MPa con 1-buteno. El reactor se vuelve a desfogar a 67 MPa para eliminar el argón residual. El SBO se agita a 350 rpm y 9-15°C bajo 1-buteno a 124-193 MPa hasta cuando se transfieren 3 moles de 1-buteno por enlace de SBO olefina al interior del reactor (~ 2,2 kg de 1-buteno durante 4-5 h).

Se prepara una solución de tolueno de [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinolideno]-diclororrutenio(3-metil-2-butenilideno)(triciclohexilfosfino) (C827, Materia) en un recipiente de presión de 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 catalizadora se añade al reactor a través del tubo de inmersión del reactor presurizando el

18

espacio de cabeza en el interior del recipiente de Fischer-Porter con argón a 344,7-413,7 MPa. El recipiente de Fischer-Porter y 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 hasta temperatura ambiente mientras que se desfogan los gases del espacio muerto.

Después de que se libera la presión, la mezcla de reacción se transfiere a un balón de destilación 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 magnética de agitación. La mezcla de reacción se agita a 85°C bajo argón. Después de 2 h, durante las cuales se permite desfogar el remanente de 1-buteno, la mezcla de reacción se enfría a 40°C y se filtra a través de una frita de vidrio. Una alícuota de la mezcla de producto se transesterifica con 1% p/p NaOMe en metanol a 60°C. Por cromatografía de gas (CG), contiene: 9-decenoato de metilo (22% en peso), 9-dodecenoato de metilo (16% en peso), 9-octadecenodioato de dimetilo (3% en peso) y 9-octadecenoato de metilo (3% en peso).

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

Ejemplo 1B. El procedimiento del Ejemplo 1A por lo general va seguido de 1,73 kg de SBO y 3 moles de 1-buteno/SBO doble enlace. Una alícuota de la mezcla de producto se transesterifica con metóxido de sodio en metanol como se describió arriba. Los productos (por CG) son: 9-decenoato de metilo (24% en peso), 9-dodecenoato de metilo (18% en peso), 9-octadecenodioato de dimetilo (2% en peso) y 9-octadecenoato de metilo (2% en peso).

Ejemplo 1C. El procedimiento del Ejemplo 1A por lo general va seguido de 1,75 kg de SBO y 3 moles de 1-buteno/SBO doble enlace. Una alícuota de la mezcla de producto se transesterifica con metóxido de sodio en metanol como se describió arriba. Los productos (por CG) son: 9-decenoato de metilo (24% en peso), 9-dodecenoato de metilo (17% en peso), 9-octadecenodioato de dimetilo (3% en peso) y 9-octadecenoato de metilo (2% en peso).

Ejemplo 1D. El procedimiento del Ejemplo 1A por lo general va seguido de 2,2 kg de SBO y 3 moles de 1-buteno/SBO doble enlace. Además, el tolueno que se usa para transferir el catalizador (60 g) se reemplaza con SBO. Una alícuota de la mezcla de producto se transesterifica con metóxido de sodio en metanol como se describió arriba. Los productos (por CG) son: 9-decenoato de metilo (25% en peso), 9-dodecenoato de metilo (18% en peso), 9-octadecenodioato de dimetilo (3% en peso) y 9-octadecenoato de metilo (1% en peso).

Ejemplo 1E. Separación de olefinas de triglicérido modificado. Un balón de destilación de 12 L equipado con una barra magnética de agitación, manto de calentamiento y controlador de temperatura se carga con los productos de la reacción combinados de los Ejemplos 1A-1D (8,42 kg). Un condensador de enfriamiento con una entrada de vacío se conecta a la parte media del cuello del balón y un matraz receptor se

conecta al condensador. Los hidrocarburos volátiles (olefinas) se extraen del producto de la reacción por destilación al vacío. Temperatura de la marmita: 22°C-130°C; temperatura del cabezal de destilación: 19°C-70°C; presión: 266-21,28 Pa. Después de extraer los hidrocarburos volátiles, quedan 5,34 kg de residuo no volátil. Una alícuota de la mezcla del producto no volátil se transesterifica con metóxido de sodio en metanol como se describió arriba. Los productos (por CG) son: 9-decenoato de metilo (32% en peso), 9-dodecenoato de metilo (23% en peso), 9-octadecenodioato de dimetilo (4% en peso) y 9-octadecenoato de metilo (5% en peso). Esta mezcla también se llama "UTG-0." (Un producto análogo obtenido del aceite de palma se llama "PUTG-0.")

Ejemplo 1F. Metanólisis de triglicérido modificado. Un balón de destilación de 12 L adaptado con una barra magnética de agitación, condensador, manto de calentamiento, sonda de temperatura y adaptador de gas se carga con metóxido de sodio en metanol (1% p/p, 4,0 L) y con la mezcla del producto no volátil producida en el Ejemplo 1E (5,34 kg). La mezcla resultante heterogénea de color amarillo pálido se agita a 60°C. Después de 1 h, la mezcla se vuelve homogénea y adquiere 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 en agua (50% v/v, 2 x 3 L), se separa y neutraliza mediante lavado con ácido acético glacial en metanol (1 mol HOAc/mol NaOMe) a pH = 6,5. Producido: 5,03 kg.

Ejemplo 1G. Aislamiento de materias primas de éster metílico. Un balón de destilación de 12 L adaptado con un agitador magnético, columna empacada y controlador de temperatura se carga con la mezcla de éster metílico producida en el ejemplo 1F (5,03 kg) y el balón se pone en un manto de calentamiento. La columna de vidrio es de 5 x 91 cm y contiene sillas de acero inoxidable Pro-Pak™ de 0,4 cm (Cannon Instrument Co.). La columna se conecta a un cabezal de destilación fraccionada al cual se le adapta un matraz de 1 L tarado para recoger las fracciones. La destilación se lleva a cabo al vacío (13-16 Pa). Se usa una razón 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 CG) se muestran en la Tabla 1. Una razón de reflujo de 1:3 se refiere a 1 gota recogida por cada 3 gotas enviadas de regreso a la columna de destilación. La combinación de las fracciones apropiadas arroja 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 destilación #	Temp. cabezal (°C)	Temp. marmita (°C)	Vacío (Pa)	Peso (g)	C ₁₀₋₀ (% en peso)	C ₁₂₋₀ (% en peso)
1	40-47	104-106	14,6	6,8	80	0
2	45-46	106	14,6	32,4	99	0
3	47-48	105-110	16,0	223,6	99	0
4	49-50	110-112	16,0	283	99	0
5	50	106	14,6	555	99	0
6	50	108	14,6	264	99	0
7	50	112	14,6	171	99	0
8	51	114	14,6	76	97	1

9	65-70	126-128	14,6	87	47	23
10	74	130-131	14,6	64	0	75
11	75	133	14,6	52,3	0	74
12	76	135-136	14,6	38	0	79
13	76	136-138	13,3	52,4	0	90
14	76	138-139	13,3	25,5	0	85
15	76-77	140	14,6	123	0	98
16	78	140	13,3	426	0	100

Cuaternización: Procedimiento general C

Las aminas terciarias son convertidas a quats metílicos, betáinas o sulfobetáinas por reacción con un agente de cuaternización. La cuaternización se lleva a cabo a una temperatura dentro del intervalo de 65°C a 100°C. El agente de cuaternización empleado es sulfato de dimetilo para los quats metílicos, monocloroacetato de sodio para las betáinas o epiclorhidrina para las sulfobetáinas. La cantidad de agente de cuaternización empleado va de 0,8 a 1,0 equivalentes molares con base en la cantidad de amina terciaria. La reacción se considera completa cuando el valor de amina libre se encuentra en el intervalo deseado determinado por titulación de ácido perclórico.

Óxidos de amina de las aminas: Procedimiento general D

Una amina terciaria se diluye con agua para formar una mezcla de 10–40% en peso, la cual se calienta a 50°C a 75°C bajo manto de nitrógeno. Se añade solución de peróxido de hidrógeno (solución al 35%, 1 a 2,2 eq. molares) gota a gota 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 cuando el nivel de peróxido libre está por debajo de 0,2% determinado por papel de almidón con yodo.

Síntesis de amidas (incluidas amidoaminas): Procedimiento general E

Se combina éster metílico insaturado (C₁₀, C₁₂ o C₁₆ monoéster o C₁₈ diéster) con 1-6 equivalentes molares de una amina primaria o secundaria (p.ej., DMA, DEA, MEA, DMAPA). Si se desea, se añade un catalizador de bases (p.ej., NaOMe u otro alcóxido). La mezcla de reacción se calienta a una temperatura dentro del intervalo de 50°C a 150°C hasta cuando el éster de inicio se ha consumido sustancialmente. El producto de amida se purifica por destilación, lavado con agua u otro medio normal. Como alternativa, el producto se usa “tal cual” y se convierte en otros derivados.

Esterificación para hacer etoxilatos (eFAMES): Procedimiento general F

Se combina un ácido carboxílico apropiado con un éter monometílico de poli(etilenglicol) (0,8–2,5 eq.), un catalizador ácido (p.ej., ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico o similares) y opcionalmente un solvente (p.ej., tolueno, xileno u otros hidrocarburos capaces de formar un azeotropo en agua). La mezcla se calienta a 120°C a 180°C al vacío, rocío de nitrógeno o manto de nitrógeno y se recoge el agua liberada. La reacción continúa hasta cuando se alcanza el valor deseado de ácido.

Aminas por reducción de amida: Procedimiento general G

Se disuelve hidruro de litio y aluminio (o un agente reductor similar) en un solvente (p.ej., éter dietílico, THF, dioxano, diglima) bajo un manto de nitrógeno. Se disuelve una

amida grasa adecuada en el mismo solvente y se añade 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 añade agua con cuidado para extinguir la reacción y se añade solución de hidróxido de sodio en agua. Los sólidos se extraen por filtración y el solvente se extrae. El producto amina se purifica por destilación.

Síntesis de imidazolina: Procedimiento general H

Se combinan 9-decenoato de metilo o 9-dodecenoato de metilo con dietilentriamina (DETA) o 2-(2-aminoetilamino)etanol (AEEA), con o sin un catalizador, en la razón molar deseada de grupos éster a grupos amino y/o hidroxilo primarios. Usualmente, se usan dos moles de éster por cada mol de DETA o AEEA. La mezcla se calienta con agitación a una temperatura dentro del intervalo de 140°C y 200°C bajo vacío leve que evita o minimiza la evaporación de DETA o AEEA de la mezcla de reacción. La reacción prosigue hasta cuando el análisis (espectroscopia IR o ^1H NMR) indica que la conversión está razonablemente completa. El contenido se calienta entonces a una temperatura dentro del intervalo de 175°C a 300°C con un vacío más bajo (5-100 mm Hg) para efectuar el cierre del anillo que dará la imidazolina. El punto final de la reacción se determina por titulación.

Sulfitación de olefinas: Procedimiento general J

Un agente de sulfitación (sulfito de sodio, bisulfito de sodio, metabisulfito de sodio o similares) se disuelve en agua y se combina con por lo 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 cuando la sulfitación está razonablemente completa.

La Tabla 2 resume los procedimientos generales que se usan para preparar las siguientes composiciones:

Tabla 2. Métodos generales empleados para sintetizar composiciones							
Composición	Métodos	Composición	Métodos	Composición	Métodos	Composición	Métodos
C10-11	F	C10-24	E, C	C12-12	H	C12-26*	E, G
C10-12	H	C10-25	E	C12-13	H, C	C12-28	E, G, D
C10-13	H, C	C10-27	E	C12-14	H, C, J	C12-29	E, J
C10-14	H, C, J	C10-28	E	C12-15	H	C12-30*	E
C10-15	H	C10-30	F, J	C12-17*	E	C12-31	E
C10-17*	E	C10-38	E, G	C12-18*	E, C	C12-32	F, J
C10-18*	E, C	C10-39	E, G, D	C12-19	E, C, J	C12-33	F, J
C10-19	E, C, J	C10-41	E, G, C	C12-20*	E, D	C12-38	E
C10-20	E, D	C12-8	F	C12-22	E, C	C12-40	E, G, C
C10-21	E, D, J	C12-9	F	C12-23	E, C, J	C12-46*	E, G, C
C10-22	E, C	C12-10	F, J	C12-24*	E, C		
C10-23	E, C, J	C12-11	F	C12-25*	E		
Métodos: C: cuaternización a quat metílico, 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 de ácido graso insaturado; G: amina de amida por reducción; H: preparación de imidazolina de éster insaturado + DETA o AEEA; J: sulfitación de olefinas.							
* Más adelante se incluye un procedimiento detallado para la síntesis de esta composición.							

22


$$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{C}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$$
C=CCCCCCCC1=CN(CCN1C(=O)CCCCC=C)CCCN1CC[C@H](CCCCCCCCC=C)N1C(=O)CCCCC=CC=CCCCCCCCC1=C[N+](C)(C)CC1NCC(=O)CCCCCCCCS(=O)(=O)[Na]C=CCCCCCCCN1CCN(C1)CCOC(=O)CCCCC=CC=CCCCCCCC(=O)NCCCN(C)C

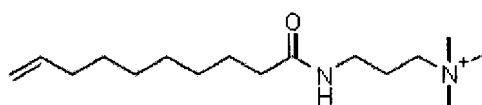
18

24

el metanol. La temperatura de reacción se aumenta en incrementos de 5°C hasta cuando la temperatura alcanza 130°C. La mezcla se mantiene a 130°C durante 1 h y entonces se aplica un rocío de nitrógeno subsuperficial durante 2,5 h. La temperatura se eleva a 140°C durante otras 3,5 h. El destilado recogido (122 mL) incluye metanol y algo de DMAPA.

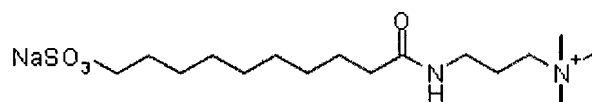
La mezcla de reacción se enfría a 110°C, el rocío de nitrógeno se suspende y se aplica vacío. La mezcla se separa del exceso de DMAPA (150°C, 20 mm Hg, 30 min.). El producto, amidoamina C₁₀₋₁₇ tiene un valor de amina de 224,14 (eq. en peso: 250,28). ¹H NMR (CDCl₃) confirma la formación de la amida, con base en la desaparición del pico del éster metílico a 3,61 ppm y la aparición de las señales de DMAPA CH₂ a 3,27, 2,09 y 1,60 ppm y el N(CH₃)₂ a 2,18 ppm.

C10-18: C10 DMAPA Quat

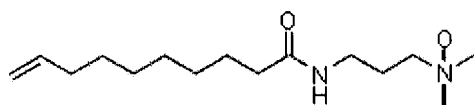


Un matraz equipado con condensador y entrada de nitrógeno se carga con amidoamina C₁₀₋₁₇ (151,3 g). Después de calentar a 80°C, se añade sulfato de dimetilo (68,38 g) gota a gota. La temperatura se eleva a 85°C y la mezcla se agita durante 2 h. Se añade alcohol isopropílico (23,45 g) y la mezcla se agita durante 1 h. El producto, C10-18, se analiza: IPA: 20 7,72% en peso; pH: 8,41 (1% en 9:1 IPA/agua); valor de yodo: 56,8; amina terciaria: 0,020 mEq/g; humedad: 1,7% en peso; activos cuaternarios: 91,2% en peso.

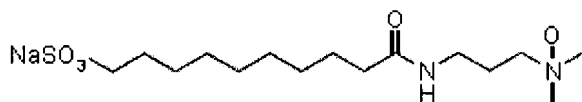
C10-19: C10 DMAPA Quat Sulfonato



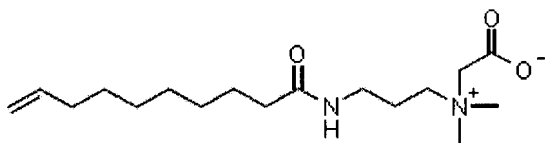
C10-20: C10 DMAPA AO



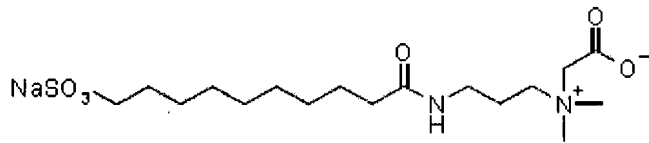
C10-21: C10 DMAPA AO Sulfonato



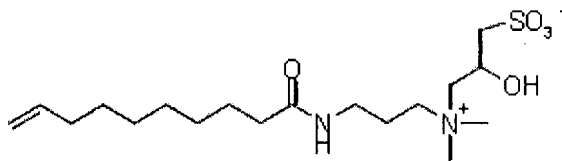
C10-22: C10 DMAPA Betaina



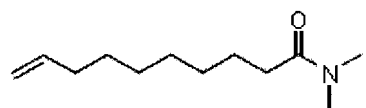
C10-23: C10 DMAPA Betaina Sulfonato



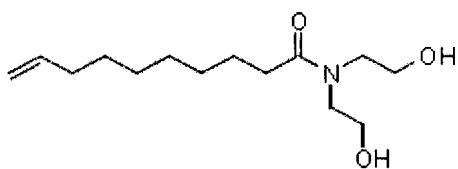
C10-24: C10 DMAPA Sulfobetaina



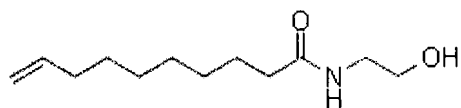
C10-25: C10 DMA Amida



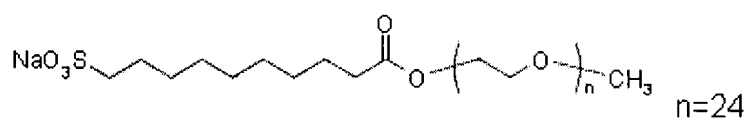
C10-27: C10 DEA Amida



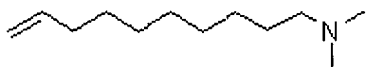
C10-28: C10 MEA Amida



C10-30: C10 24EO eFAME Sulfonato

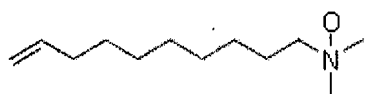


C10-38: C10 Amina

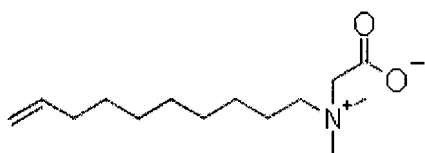


C10-39: C10 Óxido de amina

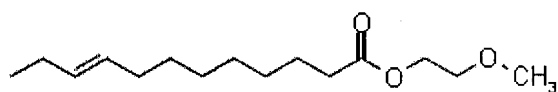
26



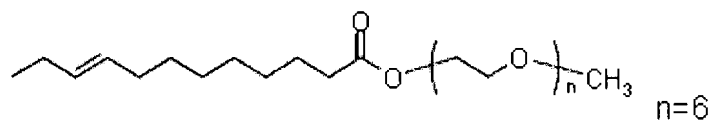
C10-41: C10 Betaina



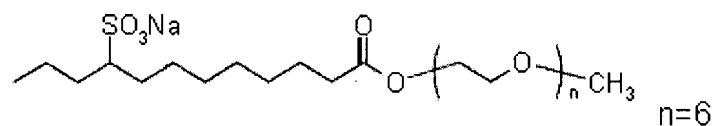
C12-8: C10 eFAME



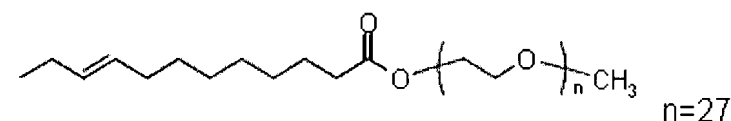
C12-9: C12 6EO eFAME



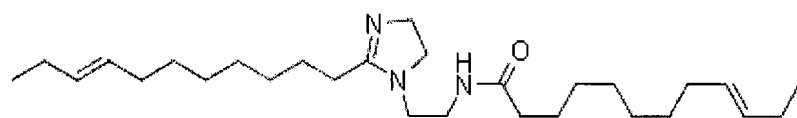
C12-10: C12 6EO eFAME Sulfonato



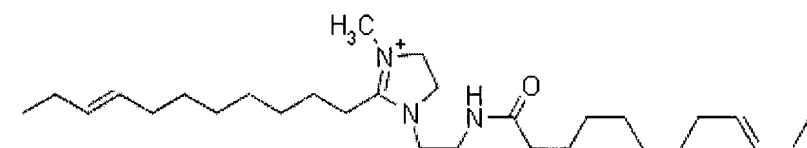
C12-11: C12 27EO eFAME



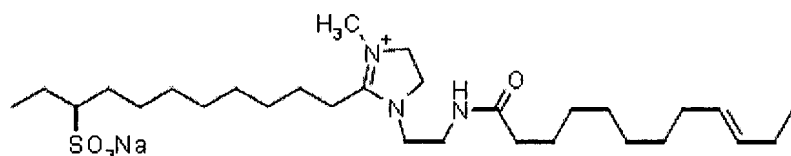
C12-12: C12 DETA Amida



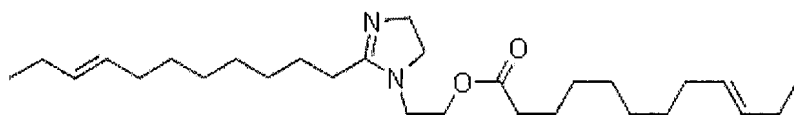
C12-13: C12 DETA Quat



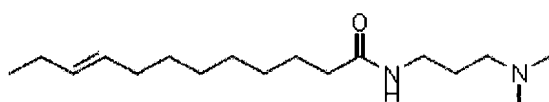
C12-14: C12 DETA Quat Sulfonato



C12-15: C12 AEEA éster

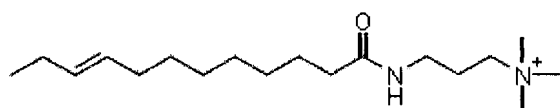


C12-17: C12 DMAPA Amida



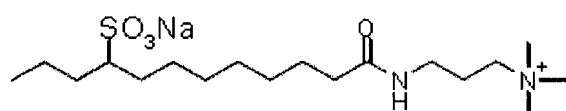
El procedimiento empleado para hacer C₁₀₋₁₇ por lo general va seguido de éster metílico C₁₂₋₀ (670 g), DMAPA (387 g) y metóxido de sodio (11,2 g de solución al 30% en peso en metanol). El producto resultante, amidoamina C₁₂₋₁₇, tiene un valor de amina de 196,39 (eq. en peso: 281,3). ¹H NMR (CDCl₃) confirma la formación de la amida, con base en la desaparición del pico del éster metílico a 3,61 ppm y la aparición de las señales de DMAPA CH₂ a 3,30, 2,11 y 1,62 ppm y el N(CH₃)₂ a 2,20 ppm.

C12-18: C12 DMAPA Quat

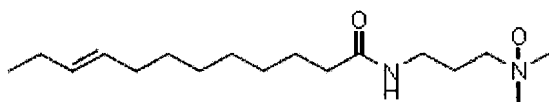


Un matraz equipado con condensador y entrada de nitrógeno se carga con amidoamina C₁₂₋₁₇ (155,8 g), la cual se calienta a 80°C. Se añade sulfato de dimetilo (68,38 g) gota a gota. La temperatura de reacción se eleva a 85°C y se mantiene durante 1 h, luego a 95°C durante 3 h. Se añade alcohol isopropílico (24,9 g) y la mezcla se agita durante 1 h. El análisis del producto quat, C₁₂₋₁₈, muestra: IPA: 8,9% en peso; valor de yodo: 53,95; pH: 8,07 (1% en 9:1 IPA/agua); humedad: 0,6% en peso.

C12-19: C12 DMAPA Quat Sulfonato

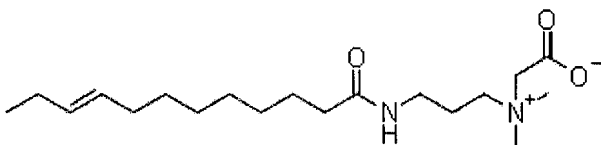


C12-20: C12 DMAPA AO

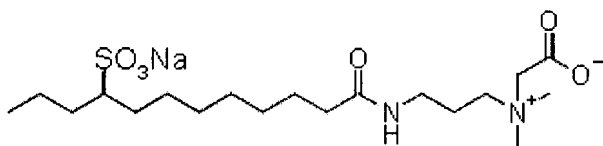


Un balón de destilación se carga con amidoamina C₁₂₋₁₇ (250 g), agua (400 g) y Hamp-Ex 80 (0,7g). Se añade hielo seco hasta cuando el pH es de 8-9. La mezcla se calienta a 50°C bajo manto de nitrógeno. Se añade peróxido de hidrógeno (solución al 35% en peso, 88 g) gota a gota mientras se mantiene la temperatura por debajo de 75°C. La mezcla se mantiene a 70°C durante 3 h, luego se enfría a temperatura ambiente durante la noche. La mezcla se vuelve a calentar a 75°C y se añade agua (50 g) para ayudar a disolver sólidos. La mezcla se mantiene a 75°C durante 4 h. El análisis con tiras de prueba de peróxidos indica trazas de peróxido residual. La mezcla se enfría para recuperar el óxido de amina C₁₂₋₂₀ como una solución acuosa. El producto comprende (por titulación): 33,4% óxido de amina; 0,06% de amina libre.

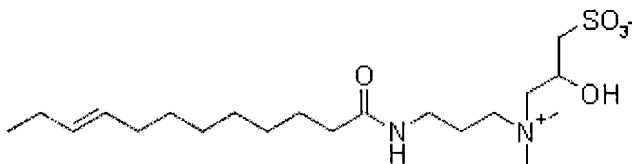
C12-22: C12 DMAPA Betaína



C12-23: C12 DMAPA Betaína Sulfonato



C12-24: C12 DMAPA Sulfobetaina

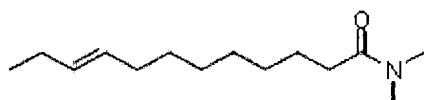


Un matraz equipado con entrada de nitrógeno se carga con metabisulfito de sodio (39,6 g) y agua (190 g) y la mezcla se calienta a 40°C. Se añade solución de hidróxido de sodio en agua (0,6 g de solución al 50%). Después de agitar la mezcla 5 min., se añade epiclorhidrina (37,8 g) gota a gota durante 1 h y la reacción emite calor a 70°C. Se añade más solución de NaOH en agua (0,6 g) y la mezcla se agita brevemente. Se añade amidoamina C₁₂₋₁₇ (105 g) y la temperatura se aumenta a 80°C durante 3,5 h y el pH

129

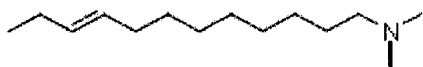
(dilución acuosa al 10%) se mantiene entre 8,2 y 8,6. Después de 3,5 h, la mezcla se enfría a temperatura ambiente durante la noche. La mezcla se vuelve a calentar a 80°C. Después de 2 h, el pH es 8,5 y el nivel de NaCl es 6,36%. Se juzga que la reacción está completa. La mezcla se enfría a temperatura ambiente y el pH se ajusta a 7,6 con H₂SO₄ al 50%. El producto sulfobetaina, C₁₂₋₂₄, se analiza: NaCl: 6,34% en peso; humedad: 49,7%; sólidos: 50,4%; activos de sulfobetaina (por sólidos-NaCl): 44,0%. El análisis ¹H NMR de una alícuota seca de la mezcla de producto respalda la estructura propuesta.

C12-25: C12 DMA Amida



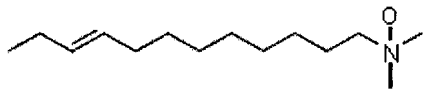
Un balón de destilación se carga con materia prima de éster metílico C₁₂₋₀ (900,0 g, 4,22 moles) y el material se calienta a 60°C. El reactor se sella y se le aplica vacío durante 0,5 h para secar/desgasificar la materia prima. El reactor se vuelve a llenar con nitrógeno y entonces se añade metóxido de sodio (30 g de solución al 30% en metanol) con una jeringa. Se establece un vacío estático (-76 cmHg) y entonces se añade dimetilamina ("DMA", 190,3 g, 4,22 moles) lentamente a través del tubo de inmersión sumergido. Cuando la presión se iguala, el reactor se abre a nitrógeno desde arriba y la temperatura se aumenta 70°C durante 1,0 h. El reactor entonces se enfría a temperatura ambiente y se suspende la adición de DMA. El calentamiento se reanuda a 80°C y DMA se introduce lentamente a través de rocío subsuperficial y se mantiene durante 2,0 h. La temperatura entonces se aumenta a 90°C y se mantiene durante 1,0 h. La espectroscopia ¹H NMR indica > 98% de conversión. La mezcla se enfría a 75°C y se le aplica vacío pleno para separar el metanol y el exceso de DMA. El catalizador se extingue mediante la adición de ácido sulfúrico al 50% en agua (16,3 g) y la mezcla se agita vigorosamente durante 10 min. Se añade agua desionizada (200 mL) y todo el contenido se transfiere a un recipiente de drenaje inferior. Se extrae la capa acuosa. El lavado se repite con 300 mL y luego con 150 mL de agua desionizada. Se añaden aproximadamente 50 mL de solución de NaCl al 20% y la mezcla se decanta durante la noche. La capa inferior se extrae y el producto se vuelve a transferir al reactor. El producto se calienta a 75°C y se le aplica vacío para extraer el agua residual. La amida se recupera por destilación al vacío a 120°C. La fracción de amida se pone bajo vacío pleno a 135°C hasta cuando el contenido de éster se encuentra por debajo de 1%. Contenido final de éster: 0,7%. Producido: 875 g (91,9%).

C12-26: C12 Amina

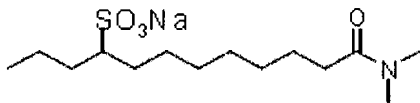


Un balón de destilación de 5 L con manto de nitrógeno se carga con tetrahidrofurano ("THF", 1,5 L) y gránulos de hidruro de litio y aluminio ("LAH", 67,8 g, 1,79 moles) y entonces se enfría en un baño de hielo. Se disuelve amida C₁₂₋₂₅ (620 g, 2,75 moles) en THF (250 mL) y se carga en un embudo de adición. La solución de amida se añade gota a gota a lo largo de 3 horas a la mezcla de LAH, manteniendo la temperatura de reacción por debajo de 15°C. La mezcla se calienta hasta temperatura ambiente y se agita durante 16 h. La mezcla se enfría con un baño de hielo y se añade agua desionizada (68 g) gota a gota para extinguir LAH residual. Se añaden hidróxido de sodio (15%, 68 g) y agua desionizada (204 g), la mezcla de reacción se calienta a temperatura ambiente. La mezcla se filtra y solvente se separa del filtrado resultante. Se añade anhídrido ftálico (50 g) para convertir una impureza de subproducto de alcohol graso en su correspondiente éster de ftalato no volátil. La amina deseada se aísla de la mezcla cruda por destilación al vacío, recogiendo el líquido de arriba a una temperatura de la marmita de 115-120°C. Producido de C12-26: 430,7 g (74%). ¹H NMR (CDCl₃) confirma el producto como amina pura, con base en la integración del pico de N(CH₃)₂ a 2,18 ppm, el protón olefínico emite una señal a 5,2-5,5 ppm y el grupo metilo terminal a 0,93 ppm.

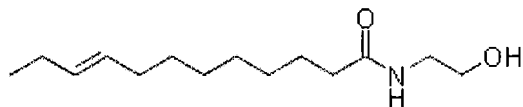
C12-28: C12 Óxido de amina



C12-29: C12 DMA Amida Sulfonato



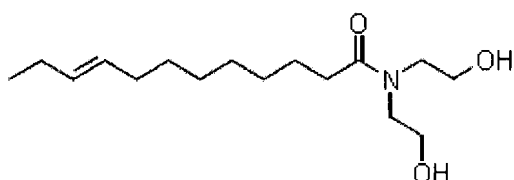
C12-30: C12 MEA Amida



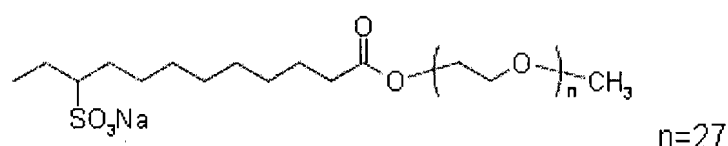
Un balón de destilación equipado con rocío de nitrógeno, par termoeléctrico, manto de calentamiento, agitador y trampa de Dean-Stark se carga con materia prima de éster metílico C₁₂₋₀ (125,1 g, 0,596 moles) y monoetanolamina (37,2 g, 0,608 moles). La mezcla

se calienta a 60°C. Se añade metóxido de sodio (2,14 mL de solución al 30% en peso en metanol, 0,011 moles) al balón y la reacción emite calor a ~80°C. La mezcla entonces se calienta a 100°C y se mantiene durante 2,5 h. El reactor se enfría a 90°C y la trampa de Dean-Stark se extrae. Se aplica vacío en incrementos hasta 20 mm Hg en el curso de 0,5 h. El vacío se mantiene a 20 mm Hg durante 0,5 h, luego en 1,4 mm Hg durante 1,0 h para extraer el metanol residual. La espectroscopia ¹H NMR indica que la conversión está completa a la amida. El MEA libre, determinado por titulación, es 0,71%.

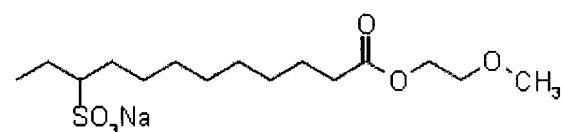
C12-31: C12 DEA Amida



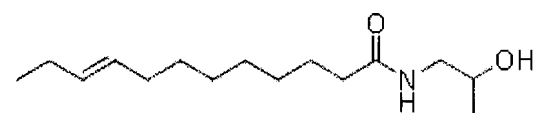
C12-32: 27EO C12 eFAME Sulfonato



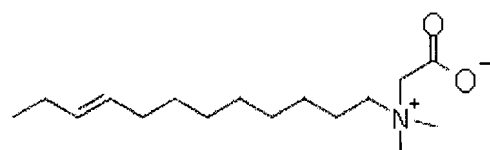
C12-33: C12 eFAME Sulfonato



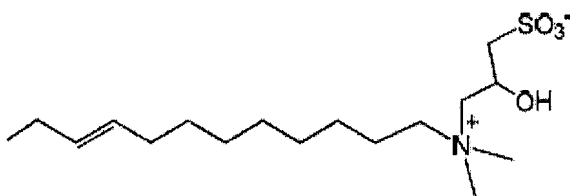
C12-38: C12 MIPA Amida



C12-40: C12 Betaina



C12-46: C12 Amina Sulfobetaina



El procedimiento empleado para hacer sulfobetaina C₁₂₋₂₄ por lo general va seguido de amina C₁₂₋₂₆ (100 g), metabisulfito de sodio (48 g), agua (203,5 g), NaOH al 50% en agua (dos porciones de 0,6 g) y epiclorhidrina (45,9 g). Después de adición de la amina terciaria, la mezcla de reacción se calienta a 90-95°C para a total de 10,5 horas mientras se mantiene el pH entre 7,9 y 8,6 con cargas de NaOH al 50% (en agua) (2,3 g, 1 g y 1 g) y se monitorea el nivel de NaCl. Después de 8,5 h, el nivel de NaCl se estabiliza bien por debajo del valor teórico esperado. se añade sal sódica hidratada de 3-cloro-2-hidroxipropanosulfonato, (2,7 g) y la mezcla se mantiene a 95°C durante otras 2 h. El nivel de NaCl se estabiliza en 7,24% y se juzga que la reacción está completa y se enfría a temperatura ambiente. El pH del producto solución se ajusta a 8,1 con una pequeña cantidad de H₂SO₄ al 50%. El producto, C₁₂₋₄₆, se analiza: pH: 7,53 (10% tal cual en agua desionizada); NaCl: 7,82% en peso; humedad: 48,8% en peso. El análisis ¹H NMR de una alícuota seca respalda la estructura propuesta (multipleta a ~4,7 para el protón de metino, CH-OH).

Evaluación de detergentes líquidos para trabajo liviano: Prueba de espuma en mezclador

Este método determina la cantidad de suciedad necesaria para que un detergente para el lavador de platos deje de ser efectivo como limpiador. Aunque el método difiere del método de placa grande (ASTM D4009-92), constituye una evaluación similar. El método involucra la inyección continua de una cantidad conocida de muestra de suciedad en un platón que contiene agua caliente y una muestra de detergente bajo agitación. Se alcanza un "punto final" en el cual la espuma prácticamente ha desaparecido y aparecen ondas en el lado del platón. Las cantidades son de % en peso a menos que se indique otra cosa.

Preparación de la suciedad:

Cada muestra de detergente se examina usando dos suciedades diferentes, que tienen las siguientes composiciones:

1. ASTM D-4009-92, Suciedad D: manteca Crisco® (42,85%, producto de J.M. Smucker Co.), huevo seco en aerosol (14,30%) y agua caliente (40°C) de la llave (42,85%).

2. Suciedad Shell: Polvo de papa (15,00%), agua desionizada (24,80%), formaldehído (37% solución acuosa, 0,20%), leche entera (30,00%), aceite de oliva (15,00%) y manteca Crisco (15,00%).

Formulaciones de detergentes para platos:

Se usan tres formulaciones de control diferentes (ver más adelante). En cada una de las muestras de prueba el surfactante aniónico el mismo que el control, pero el surfactante secundario (el óxido de amina grasa en cada una de las tres formulaciones) se reemplaza por el surfactante de prueba. La excepción son las muestras catiónicas examinadas (Tabla 4). Estas se mezclan con lauril sulfato de sodio (SLS) en una razón molar de 2 (SLS) a 1 (catiónicos) y se usan para reemplazar los surfactantes aniónicos en las formulaciones de control, en tanto que los óxidos de las aminas grasas se dejan igual que en las formulaciones de control. En la Formulación de Control 1, esta mezcla reemplaza al alquilobencenosulfonato de sodio y en la Formulación de Control 2 esta mezcla reemplaza al éter laurílico de sulfato de sodio. Las formulaciones de control se examinan al comienzo de cada día de pruebas.

1. Formulación de Control 1 ("C1"): Agua de la llave (97,30%), alquilobencenosulfonato de sodio, lineal (2,00% activos), amidopropilóxido de lauril/miristil amina (0,50% activos) y formaldehído (0,20%).

2. Formulación de Control 2 ("C2"): Agua de la llave (97,30%), éter laurílico de sulfato de sodio, 2 moles EO (2,00% activos), óxido de lauramina (0,50 5% activos) y formaldehído (0,20%).

3. Formulación de Control 3 ("C3"): Agua de la llave (97,20%), lauril sulfato de sodio (1,50% activos), metil 2-sulfolaurato de sodio y 2-sulfolaurato disódico (0,50% activos), amidopropilóxido de lauril/miristil amina (0,50% activos), sulfato de magnesio anhidro (0,10%) y formaldehído (0,20%).

Procedimiento:

Se carga una artesa de mezcla de acero previamente calentada (a 50°C en el horno) con una mezcla de agua caliente (52°C) de la llave (495,0 g) y formulación de detergente pesada con precisión ($\pm 0,01$ g) (5,0 g). El contenido se mezcla usando una batidora KitchenAid® y con escobilla en velocidad 6 durante 1 minuto para hacer espuma.

23

En la marca del minuto se dispensa suciedad continuamente en la mezcla bajo agitación usando un equipo de jeringa con bomba a 0,40 cm³/min. Se monitorea la cantidad de espuma remanente y se anota un punto final en el cual la espuma prácticamente ha desaparecido y la solución de prueba hace olas contra el lado de la artesa. La cantidad promedio de suciedad añadida (en gramos) de réplicas del ensayo se determina para las muestras de prueba (F1, F2, F3) y las muestras de control (C1, C2, C3). Los resultados aparecen en las Tablas 3, 4 y 5.

Tabla 3: Desempeño como surfactante secundario en un detergente líquido para platos para trabajo liviano Cantidad de mezcla de suciedad necesaria para la desaparición de la espuma (g) Ejemplos inventivos: El desempeño general iguala o supera al control												
	Suciedad Shell						ASTM D4009 Suciedad D					
Muestra	F1	C1	F2	C2	F3	C3	F1	C1	F2	C2	F3	C3
C10-17	2,32	3,98	3,42	3,76	2,88	3,05	1,20	2,20	1,55	2,03	1,42	1,70
C12-20	3,18	3,52	2,78	3,55	2,48	2,94	1,28	1,39	1,09	1,57	1,05	1,46
C12-24	3,36	3,52	2,58	3,55	2,07	2,94	1,24	1,39	1,16	1,57	1,06	1,46
C12-30	1,80	3,36	3,12	3,40	2,59	2,89	0,87	1,52	1,39	1,77	1,08	1,58
C12-38*	1,93	3,36	2,72	3,40	2,37	2,89	1,08	1,52	1,20	1,77	0,91	1,58
C12-46	3,53	4,50	3,79	3,44	3,20	3,78	1,05	1,56	1,23	1,88	1,26	1,67
* Aunque la amida C12-38 no iguala o supera el desempeño de los controles de óxido de amina mostrados aquí, sí se desempeña igual de bien o mejor que la cocamida DEA, una amida típica que se usa en formulaciones económicas de LDL.												
Tabla 4: Desempeño como surfactante primario en un detergente líquido para platos para trabajo liviano Muestras catiónicas Cantidad de mezcla de suciedad necesaria para la desaparición de la espuma (g) Ejemplos inventivos: El desempeño general iguala o supera al control												
	Suciedad Shell						ASTM D4009 Suciedad D					
muestra	F1	C1	F2	C2	F3	C3	F1	C1	F2	C2	F3	C3
C10-18	5,40	3,92	3,49	3,95	--	--	2,97	1,85	1,70	1,82	--	--
C12-18	4,48	3,92	3,78	3,95	--	--	2,04	1,41	2,04	1,82	--	--

Como lo demuestran los resultados, no es fácil predecir qué clases de compuestos tendrán un desempeño por lo menos bueno cuando se examinan como un reemplazo para un surfactante secundario convencional en una formulación de detergente líquido para trabajo liviano. Por ejemplo, la C₁₀ DMAPA amida C₁₀₋₁₇ tiene un buen desempeño en la prueba, en tanto que el análogo C₁₂, C₁₂₋₁₇ tiene un desempeño inferior. A la inversa, los compuestos C₁₂, C₁₂₋₂₀ (DMAPA óxido de amina) y C₁₂₋₂₄ (DMAPA sulfobetaina) tienen un buen desempeño en la prueba, en tanto que los análogos C₁₀, C₁₀₋₂₀ y C₁₀₋₂₄, tienen un mal desempeño.

5

Tabla 5: Desempeño como surfactante secundario en un detergente líquido para platos para trabajo liviano Cantidad de mezcla de suciedad necesaria para la desaparición de la espuma (g) Ejemplos comparativos: Desempeño general inferior al control												
	Suciedad Shell						ASTM D4009 Suciedad D					
muestra	F1	C1	F2	C2	F3	C3	F1	C1	F2	C2	F3	C3
C10-11	1,24	3,13	2,28	3,45	1,40	2,80	0,59	1,68	0,81	2,11	0,65	1,68
C10-12	0,06	3,13	2,16	3,84	0,14	2,86	0,05	1,68	0,75	2,03	0,30	1,68
C10-13	0,32	3,13	2,51	3,45	1,53	2,80	0,10	1,68	0,99	2,11	0,59	1,76
C10-14	0,68	3,55	2,43	3,45	1,23	3,18	0,35	1,67	0,85	1,91	0,51	1,76
C10-15	0,07	3,13	1,41	3,86	0,71	2,86	0,13	1,68	0,75	2,03	0,48	1,68
C10-19	0,86	3,39	1,85	3,84	0,90	2,86	0,42	1,32	0,88	2,25	0,61	1,80
C10-20	1,92	3,98	2,64	4,15	1,56	3,05	0,69	2,20	1,16	2,03	0,71	1,70
C10-21	0,81	3,52	2,18	3,54	0,97	2,94	0,50	1,53	0,86	1,90	0,50	1,46
C10-22	1,46	3,99	2,69	4,15	1,61	3,05	0,94	2,20	1,16	2,03	0,79	1,70
C10-23	1,03	3,43	2,04	3,56	--	--	0,53	1,60	0,89	1,87	--	--
C10-24	2,39	3,43	2,39	3,56	1,62	3,00	0,94	1,60	0,92	1,87	0,71	1,42
C10-25	1,56	3,99	2,58	4,15	1,93	3,05	0,72	1,90	1,10	1,87	0,93	1,70
C10-27	1,20	3,36	2,69	3,54	1,18	2,89	0,57	1,52	1,00	1,90	0,57	1,58
C10-28	1,36	3,39	2,27	3,84	1,22	2,99	0,53	1,32	0,94	2,25	0,82	1,80
C10-30	0,74	3,55	1,89	3,45	1,08	3,18	0,50	1,67	0,88	1,91	0,49	1,76
C10-38	0,99	3,55	3,02	3,79	2,81	3,18	0,33	1,67	1,29	1,91	1,45	1,76
C10-39	1,07	3,55	2,32	3,79	1,31	3,18	0,59	1,67	0,99	1,91	0,65	1,76
C10-41	0,47	3,55	2,42	3,79	2,01	3,18	0,61	1,67	1,15	1,91	1,00	1,76
C12-8	0,38	3,39	2,62	3,84	1,73	2,86	0,25	1,72	0,92	2,25	0,71	1,80
C12-9	2,64	3,39	1,86	3,84	1,40	2,86	0,50	1,72	0,79	2,03	0,85	1,80
C12-10	1,32	3,52	2,09	3,40	1,41	3,20	0,64	1,67	0,79	1,97	0,63	1,76
C12-11	2,51	3,13	2,00	3,86	1,59	2,86	0,78	1,68	0,92	2,03	0,68	1,68
C12-12	0,17	3,39	1,40	3,86	0,00	2,99	0,06	1,32	0,39	2,25	0,00	1,80
C12-13	0,21	3,79	1,42	3,75	0,34	3,38	0,10	1,65	0,49	2,00	0,21	1,79
C12-14	0,58	3,13	2,30	3,45	1,24	2,80	0,44	1,68	0,81	1,91	0,56	1,76
C12-15	0,13	3,13	1,50	3,45	0,42	2,86	0,05	1,86	0,54	2,03	0,29	1,68
C12-17	1,49	3,99	3,36	4,15	--	--	0,79	1,90	1,45	1,87	--	--
C12-19	0,90	3,13	2,20	3,45	1,29	2,80	0,43	1,68	1,03	2,03	0,85	1,68
C12-22	1,85	3,43	2,77	3,56	2,52	3,00	0,93	1,60	1,29	1,87	1,13	1,42
C12-23	0,84	3,36	2,38	3,54	1,45	2,89	0,49	1,54	0,87	1,77	0,63	1,58
C12-25	1,09	3,13	2,52	3,45	2,42	2,80	0,57	1,68	1,16	2,11	1,02	1,76
C12-26	0,15	3,55	2,50	3,79	1,56	3,18	0,15	1,67	1,20	2,09	0,80	1,76
C12-28	1,19	3,55	2,37	3,79	2,81	3,18	0,57	1,67	1,32	2,09	1,42	1,76
C12-29	0,83	3,55	2,16	3,40	1,08	3,18	0,59	1,67	0,78	1,97	0,54	1,76
C12-31	1,81	3,39	2,82	3,84	2,10	2,99	0,80	1,32	1,17	2,25	0,99	1,80
C12-32	1,01	3,55	2,21	3,40	1,02	3,18	0,47	1,67	0,85	1,97	0,48	1,76
C12-33	0,83	3,52	2,06	3,40	1,23	3,20	0,53	1,61	0,78	1,97	0,55	1,80
C12-40	0,36	3,52	3,01	3,40	1,83	3,20	0,37	1,61	1,38	1,97	0,82	1,80

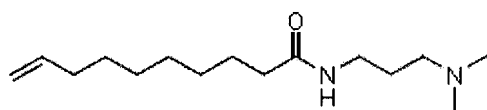
28

Los ejemplos precedentes tienen como único objeto servir de ilustración. Las siguientes reivindicaciones definen la invención.

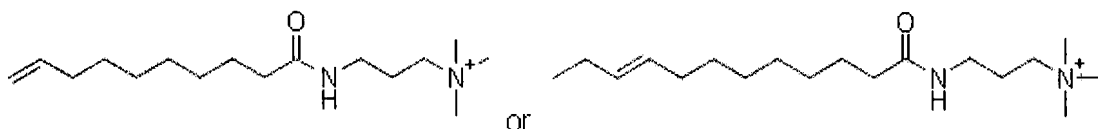
Reivindicaciones

Lo que se reivindica es:

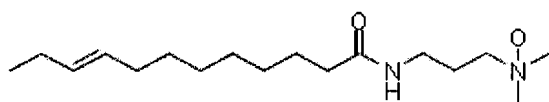
1. Un detergente líquido para trabajo liviano que comprende agua, por lo menos un surfactante aniónico y por lo menos un surfactante secundario derivado de un ácido C_{10-C17} monoinsaturado derivado de la metátesis o sus derivados estéricos y seleccionado de entre el grupo compuesto por C_{10} amidoaminas, amidoaminas C_{10} o C_{12} cuaternizadas, C_{12} óxidos de amidoamina, C_{12} sulfobetáinas, amidoamina C_{12} sulfobetáinas y C_{12} alcanolamidas.
2. El detergente de la reivindicación 1 que se caracteriza porque el surfactante secundario es una C_{10} amidoamina.
3. El detergente de la reivindicación 2 que se caracteriza porque la C_{10} amidoamina tiene la estructura:



4. El detergente de la reivindicación 1 que se caracteriza porque el surfactante secundario es una amidoamina C_{10} o C_{12} cuaternizada.
5. El detergente de la reivindicación 4 que se caracteriza porque la amidoamina C_{10} o C_{12} cuaternizada tiene la estructura:

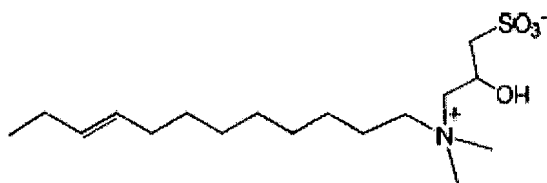


6. El detergente de la reivindicación 1 que se caracteriza porque el surfactante secundario es un óxido de C_{12} amidoamina.
7. El detergente de la reivindicación 6 que se caracteriza porque el óxido de C_{12} amidoamina tiene la estructura:

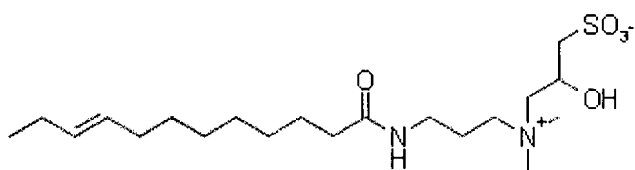


8. El detergente de la reivindicación 1 que se caracteriza porque el surfactante secundario es una C_{12} sulfobetaina.

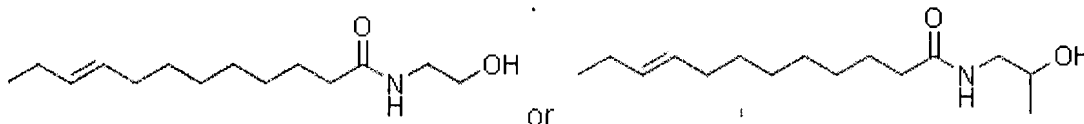
9. El detergente de la reivindicación 8 que se caracteriza porque la C₁₂ sulfobetaina tiene la estructura:



10. El detergente de la reivindicación 1 que se caracteriza porque el surfactante secundario es una amidoamina C₁₂ sulfobetaina.
11. El detergente de la reivindicación 10 que se caracteriza porque la amidoamina C₁₂ sulfobetaina tiene la estructura:



12. El detergente de la reivindicación 1 que se caracteriza porque el surfactante secundario es una C12 alcanolamida.
13. El detergente de la reivindicación 12 que se caracteriza porque la C12 alcanolamida tiene la estructura:



14. El detergente de la reivindicación 1 que se caracteriza porque el ácido o derivado estérico reactante tiene por lo menos 1 mol% de trans-Δ9 insaturación.
15. El detergente de la reivindicación 1 que comprende de 0,1 a 10% en peso del surfactante secundario.
16. El detergente de la reivindicación 1 que además comprende uno o más aditivos seleccionados de entre el grupo compuesto por reforzadores de detergencia, amortiguadores, abrasivos, electrolitos, diaminas, agentes blanqueadores, fragancias, colorantes, agentes de control de espuma, intensificadores de espuma, estabilizadores poliméricos de espumas, agentes antimicrobianos, espesantes, pigmentos, intensificadores de lustre, enzimas, dispersantes, hidrotropos, opacificadores, quelantes, preservativos, absorbentes de luz UV, estabilizadores de color, vitaminas, extractos de hierbas, emolientes, acondicionadores para la piel,

29

humectantes, modificadores de la reología, solventes, surfactantes y agentes de iridiscencia.

40

RESUMEN DE LA REVELACIÓN

Se revelan detergentes líquidos para trabajo liviano derivado de la metátesis de materias primas de aceites naturales. Los detergentes comprenden agua, por lo menos un surfactante aniónico y por lo menos un surfactante secundario derivado de un ácido C_{10} - C_{17} monoinsaturado derivado de la metátesis o sus derivados estéricos. En particular, el surfactante secundario se selecciona de entre C_{10} amidoaminas, amidoaminas C_{10} o C_{12} cuaternizadas, óxidos de C_{12} amidoamina, C_{12} sulfobetainas, amidoamina C_{12} sulfobetainas y C_{12} alcanolamidas. Los detergentes arriba anotados igualan o superan a los estándares comerciales en pruebas estándar de formación de espuma para detergentes líquidos, particularmente los que se usan para lavar platos.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 13 - 0049283
		Bogotá D.C., Mayo 22 de 2013 - 11:19:07

RECIBIDO DE : CASTILLO GRAU & ASOCIADOS LTDA.					NI 800.098.704
*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	524773314	22/05/2013	8.050.000.00

*** Conceptos Pagados ***			
CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	500.000.00	500.000.00
			\$500.000.00
=====			

SON: **QUINIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-125494- -00000-0000

Fecha: 2013-05-22 12:49:01 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 41