



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-125499- -00000-0000

Fecha: 2013-05-22 12:50:22 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYI Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 46

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TÍTULO ESTERES GRASOS ALCOXILADOS DE LA METATESIS DE ACEITES NATURALES Y SUS
DERIVADOS

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE STEPAN COMPANY

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

74. APODERADO LUIS FELIPE CASTILLO GIBSON

22. BOGOTÁ, D.C., 2013 22 MAYO 2013



No. 13-125499- -00000-0000

cación



Fecha: 2013-05-22 12:50:22 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 46

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL - PCT

1	TIPO SE SOLICITUD	☒ Patente de invención	☐ Patente de Modelo de Utilidad
		☒ Capítulo I	☐ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
	Solicitud Internacional No.	PCT/ US2011/057595	Fecha 25/10/2011
	Publicación Internacional No.	WO 2012/061092	Fecha 10/05/2012
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)		
	ÉSTERES GRASOS ALCOXILADOS DE LA METÁTESIS DE ACEITES NATURALES Y SUS DERIVADOS		
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)		
	C10L 1/18		
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
	PAÍS		NACIONALIDAD O LUGAR DE CONSTITUCIÓN
7	INVENTOR (ES)		
	Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
	APELLIDOS	NOMBRES	NACIONALIDAD
1	VER ANEXO		
2			
3			
4			
5			
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:			
8	DATOS INVENTOR (ES)		
	PAÍS RESIDENCIA	DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD
1			
2			
3			
4			
5			
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	No. TELÉFONO 285 7460
	CIUDAD	Bogotá, D.C.	CORREO info@castillograu.c
	PAÍS	Colombia	ELECTRÓNICO om
			No. RADICACIÓN O PORTOCOLO DE PODER GENERAL

10

DECLARACIONES DE PRIORIDAD

☒ SI

☐ NO

(33) PAIS DE ORIGEN	CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO	(32) FECHA (AAAA/MM/DD)
1 E.U.A.		61/406,556 -	
2		61/406,570 -	25.10.201 - 25.10.2010 - 25.10.2010
3		61/406,547	

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. 49282

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

INVENTORES

ALLEN DAVE R [US]; 849 N. Franklin #1212 Chicago, IL 60610

ALONSO MARCOS [US]; 6060 N. Ridge Ave. #4F Chicago, IL 60660

BERNHARDT RANDAL J [US]; 39771 N. Wittenburg Drive Antioch, IL 60002

BROWN AARON [US]; 2022 W. Estes Chicago, IL 60645

BUCHEK KELLY [US]; 2208 Seaver Lane Hoffman Estates, IL 60169

GANGULY-MINK SANGEETA [US]; 7095 N. Mendota Ave. Chicago, IL 60646

HOLLAND BRIAN [US]; 625 Deerfield Rd. Apt. 203 Deerfield, IL 60015

MALEC ANDREW D [US]; 532 W. Belmont Ave. #n2 Chicago, IL 60657

MASTERS RONALD A [US]; 2516 Wakegan Road, #348 Glenview, IL 60025

MURPHY DENNIS S [US]; 1239 Deer Trail Lane Libertyville, IL 60048

SKELTON PATTI [US]; 866 Moon Bridge Road Winder, GA 30680

SOOK BRIAN [US]; 1976 Alcovy Trace Way Lawrenceville, GA 30045

WIESTER MICHAEL [US]; 2052 W Summerdale Ave Apt 2b Chicago, IL 60625

WOLFE PATRICK SHANE [US]; 145 N. Clark Drive Palatine, IL 60074

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

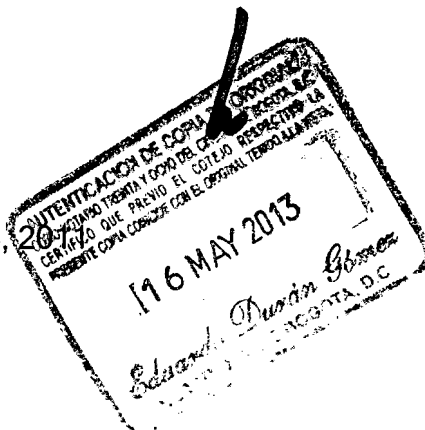
Certified

5. Chicago, Illinois
6. NOVEMBER 4, 2013
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

5

**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.

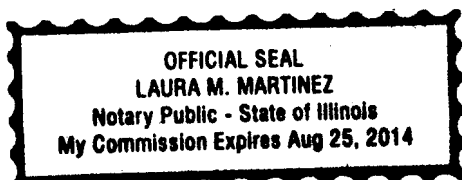
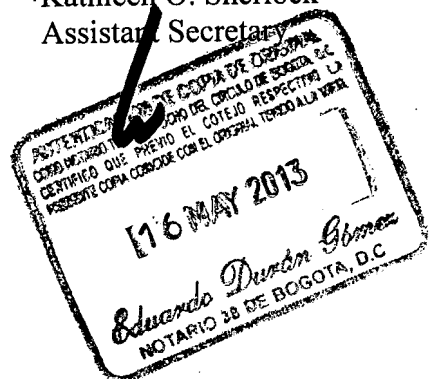
Witness my hand and corporate seal of Stepan Company this 31st day of October, 2011.

Kathleen O. Sherlock
Kathleen O. Sherlock
Assistant Secretary

[Corporate Seal]

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

Laura M. Martinez
Notary Public



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, 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, for file
applications, to formulate descriptions,
corrections, protests, declarations, appeals and
claims, apply for precautionary measures, to
accept on our behalf and representation, the
assignment of rights on 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)

OFFICIAL SEAL
LAURA M. MARTINEZ
Notary Public - State of Illinois
My Commission Expires Aug 25, 2014

My commission expires: 08/25/2014

ÉSTERES GRASOS ALCOXILADOS DE LA METÁTESIS DE ACEITES NATURALES Y SUS DERIVADOS

CAMPO DE LA INVENCION

La invención se relaciona con ésteres grasos alcoxilados y sus derivados que se originan de recursos renovables, en particular de aceites naturales y los productos de su metátesis.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los ésteres grasos alcoxilados de ordinario se obtienen insertando una o más unidades de óxido de alquileo, por lo general óxido de etileno (EO), entre el oxígeno y el CH₃ de un grupo metoxi de un éster metílico usando catalizadores de óxidos mixtos, típicamente óxidos que contienen magnesio (ver, p.ej., las patentes estadounidenses Nos. 5.817.844, 6.184.400 y 6.504.061).

También se pueden obtener de la esterificación de ácidos grasos (o la transesterificación de ésteres grasos de alcoholes bajos) con alcoholes alcoxilados. Todavía en otro método, los ésteres grasos alcoxilados se pueden obtener de la alcoxilación de ácidos grasos con óxidos de alquileo, seguida de eterificación del grupo hidroxilo terminal.

Las características del desempeño de los ésteres grasos alcoxilados dependerán de la naturaleza de los ésteres metílicos o ácido grasos de inicio y de la proporción, clase y distribución de los grupos óxido de alquileo. Los ésteres grasos alcoxilados son valiosos como surfactantes no iónicos y como aditivos para una amplia gama de aplicaciones finales, incluidos, por ejemplo usos agrícolas (ver la patente estadounidense No. 6.068.849 y las solicitudes de publicación de patente estadounidense Nos. 2007/0032382 y 2008/0175930), limpiadores de superficies duras (Patente estadounidense No. 7.270.131 y 5.386.045), elevadores de potencia de los detergentes para la ropa (Patente estadounidense No. 7.098.175) y otras aplicaciones de detergentes (patentes estadounidenses Nos. 6.303.564, 6.395.694 y 5.753.606).

Los ácidos grasos o ésteres empleados para hacer ésteres grasos alcoxilados y sus derivados usualmente se obtienen por hidrólisis o transesterificación de 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 a menudo tiene una preponderancia del componente C₁₆ a C₂₂. Por ejemplo, la metanólisis del aceite de soya proporciona los ésteres de metilo saturados de los ácidos palmítico (C₁₆) y esteárico (C₁₈) y los ésteres de metilo insaturados de los ácidos oleico (C₁₈ monoinsaturado), linoleico (C₁₈ diinsaturado) y α -linolénico (C₁₈ triinsaturado). La insaturación en estos ácidos tiene de forma predominante o exclusiva una configuración cis-.

Recientes mejoras en catalizadores de metátesis (ver J.C. Mol, Green Chem. 4 (2002) 5) ofrecen la oportunidad de generar materias primas monoinsaturadas de menor longitud de cadena, las cuales son valiosas para hacer detergentes y surfactantes, a partir de aceites naturales ricos en C_{16} a C_{22} 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, que 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 los dobles enlaces carbono-carbono mediada 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 parcialmente convertido a 9-octadeceno y 9-octadeceno-1,18-dioato de dimetilo, en donde ambos productos están compuestos predominantemente por el isómero trans-. La metátesis efectivamente isomeriza el doble enlace cis- de 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 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 de oleato de metilo y 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 los aceites naturales y las olefinas) de ésteres grasos insaturados que tienen menor longitud de cadena y/o configuración predominantemente trans- de la insaturación, los ésteres grasos alcoxilados y sus derivados hechos a partir de estas materias primas parecen ser desconocidos. Más aún, los ésteres grasos alcoxilados y sus derivados no se han obtenido de los diésteres C_{18} insaturados que se pueden obtener fácilmente por la autometátesis de un aceite natural.

En resumen, las fuentes tradicionales de ácidos y ésteres grasos empleados para hacer ésteres grasos alcoxilados y sus derivados por lo general tienen de predominio (o exclusivamente) isómeros cis- y carecen relativamente de porciones insaturadas de cadena corta (p.ej. C_{10} o C_{12}).

9

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). También hay nuevos ésteres grasos alcoxilados C₁₈ bifuncionales y sus derivados potencialmente disponibles a partir de la autometátesis de aceite o ácido o éster C₁₀ insaturado. Además de una amplia gama de precursores, la insaturación presente en los precursores da lugar a una mayor funcionalización, p.ej., por sulfonación o sulfitación.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

La invención se relaciona con composiciones de ésteres grasos alcoxilados. En un aspecto, las composiciones comprenden un producto de la reacción de un ácido C₁₀-C₁₇ monoinsaturado derivado de la metátesis, ácido octadeceno-1,18-dioico o sus derivados estéricos con uno o más óxidos de alquileo en presencia de un catalizador de inserción para dar un éster graso alcoxilado. En otro aspecto, el ácido C₁₀-C₁₇ monoinsaturado derivado de la metátesis, ácido octadeceno-1,18-dioico o su derivado estérico se hace reaccionar con un éter glicólico o un éter glicólico alcoxilado, opcionalmente en presencia de un catalizador de esterificación o transesterificación, para dar un éster graso alcoxilado. Todavía en otro aspecto, el ácido C₁₀-C₁₇ monoinsaturado derivado de la metátesis o ácido octadeceno-1,18-dioico se hace reaccionar con uno o más óxidos de alquileo para dar un ácido graso alcoxilado, seguido de la esterificación del ácido graso alcoxilado. La invención incluye derivados obtenidos por sulfonación o sulfitación de los ésteres grasos alcoxilados. Los ésteres grasos alcoxilados y sus derivados son valiosos para una amplia gama de usos finales, incluidos limpiadores, tratamiento de textiles, acondicionamiento del cabello, cuidado personal (productos líquidos de limpieza, acondicionadores en barra, productos para el cuidado oral), composiciones antimicrobianas, usos agrícolas y aplicaciones en yacimientos petrolíferos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La invención se relaciona con composiciones de ésteres grasos alcoxilados obtenidas de un ácido C₁₀-C₁₇ monoinsaturado derivado de la metátesis, ácido octadeceno-1,18-dioico o sus derivados estéricos.

El ácido C₁₀-C₁₇ monoinsaturado, ácido octadeceno-1,18-dioico o su derivado estérico empleado como un 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-dodecilénico) han sido difíciles de obtener excepto en cantidades de escala de laboratorio a un costo considerable. No obstante, debido a las recientes mejoras de los catalizadores de metátesis, estos ácidos y sus derivados estéricos se encuentran ahora disponibles a granel a un costo razonable. Así las cosas, los ácidos y ésteres C₁₀-C₁₇ monoinsaturados se generan de forma conveniente por la metátesis cruzada de aceites naturales con olefinas, de preferencia α -olefinas y particularmente etileno, propileno, 1-butenio, 1-hexeno, 1-octeno y similares. La

10

autometátesis del aceite natural o un precursor C_{10} ácido o éster (p.ej., 9-decenoato de metilo) proporciona el diácido o diéster C_{18} en producción óptima cuando este es el producto deseado.

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 alquilos de 1 a 7 carbonos, respectivamente se enlaza a 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., ácido oleico, suelen tener ~100% de isómeros cis-.

Aunque una elevada proporción de geometría trans- (particularmente geometría trans- $\Delta 9$) puede ser deseable en los ésteres grasos derivados de la metátesis y sus derivados 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 la 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 los 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 los ésteres grasos alcoxilados y las composiciones derivadas hechas con ellos, incluidas, 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 ésteres grasos alcoxilados y sus derivados mayor latitud o número de opciones cuando los usan en limpiadores, tratamiento de textiles, cuidado personal, usos agrícolas y otros usos finales.

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 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 C_6 - C_{22} saturados, de predominio ésteres de alquilo C_{16} - C_{18} , 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 y luego se transesterifica, la mezcla de ésteres de alquilo incluirá un diéster C_{18} insaturado. Cuando el aceite natural se somete a metátesis cruzada con una α -olefina y la mezcla de producto se transesterifica, la mezcla resultante de ésteres de alquilo incluye un éster de alquilo C_{10} insaturado y uno o más co-productos de éster de alquilo C_{11} a C_{17} insaturado además del subproducto de glicerina. El producto C_{10} terminalmente insaturado está acompañado de diferentes co-productos dependiendo de cuáles α -olefinas se usan como reactantes de metátesis cruzada. Así pues, 1-butenos da un éster de alquilo C_{12} insaturado, 1-hexeno da un éster de alquilo C_{14} insaturado y así sucesivamente. Como se demuestra en los siguientes ejemplos, el éster de alquilo se separa fácilmente del éster de alquilo C_{11} a C_{17} insaturado y cada uno se purifica fácilmente por destilación fraccionada. Estos ésteres de alquilo son excelentes materiales de inicio para hacer las composiciones de ésteres grasos alcoxilados de la invención.

Los aceites naturales adecuados para usar como materia prima para generar el ácido C_{10} - C_{17} monoinsaturado, ácido octadeceno-1,18-dioico o sus derivados estéricos 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 grupos grasos insaturados derivados del ácido oleico. Así pues, 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

2

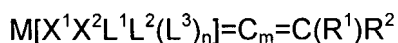
natural es parcialmente hidrogenado, el lugar de la insaturación puede migrar hacia diversas posiciones en la espina dorsal del hidrocarburo del grupo funcional éster graso. A causa de esta tendencia, cuando el aceite natural modificado se somete a autometátesis o se somete a metátesis cruzada con la 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 a las composiciones de ésteres grasos alcoxilados de la invención.

Una alternativa al uso de un aceite natural como materia prima para generar el ácido C₁₀-C₁₇ monoinsaturado, ácido octadeceno-1,18-dioico 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, los ácidos y las 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 adecuadas de inicio 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 las cosas, 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, L^1 , L^2 y L^3 son ligandos neutros de donantes de electrones, n es 0 (de modo que L^3 puede no estar presente) o 1, m es 0, 1 o 2, X^1 y X^2 son ligandos aniónicos y R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de 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.

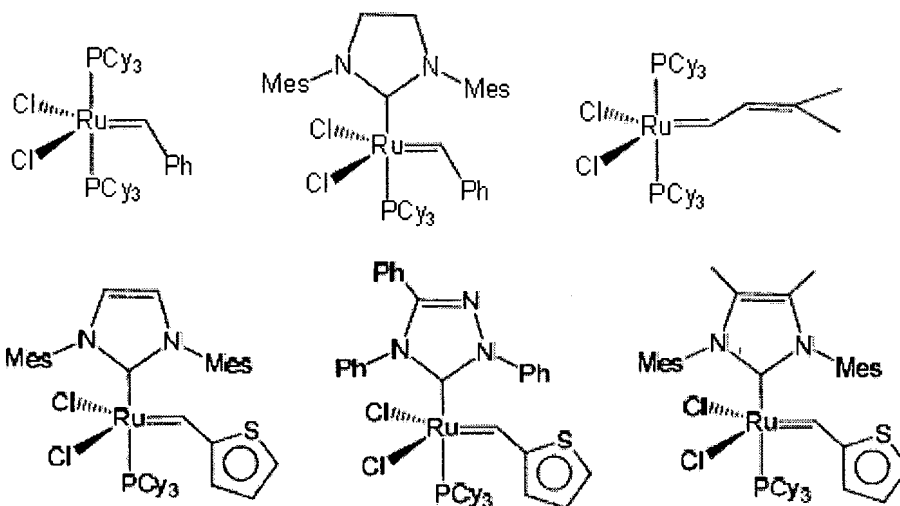
Los catalizadores de Grubbs de primera generación caen dentro de esta categoría donde $m=n=0$ y se hacen selecciones particulares para n, X^1 , X^2 , L^1 , L^2 , L^3 , R^1 y R^2 como se describe en la solicitud de publicación de patente estadounidense No. 2010/0145086 ("la publicación '086"), cuyas enseñanzas 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. De suerte que 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 catalizadores en los cuales L^2 y R^2 están encadenados. 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:



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 catalizadores que incluyen Re_2O_7 sobre alúmina promovido por un co-catalizador de alquilación como a 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.

En un aspecto de la invención, la composición de éster graso alcoxilado comprende un producto que se obtiene haciendo reaccionar un ácido $\text{C}_{10}\text{-C}_{17}$ monoinsaturado derivado de la metátesis, ácido octadeceno-1,18-dioico o sus derivados estéricos con uno o más óxidos de alquileo en presencia de un catalizador de inserción.

El derivado estérico es de preferencia un éster alquílico bajo, sobre todo un éster de metilo.

Los ésteres de alquilo bajos se generan de preferencia mediante la transesterificación de un triglicérido derivado de la metátesis. Por ejemplo, la metátesis cruzada de un aceite natural con una olefina, seguida de la eliminación de hidrocarburos insaturados producto de la metátesis por separación y luego por la transesterificación del componente modificado del aceite con un alcohol bajo en condiciones básicas proporciona una mezcla de ésteres de alquilo bajos insaturados. La mezcla de los ésteres de alquilo bajos insaturados se puede usar "tal cual" para hacer los ésteres grasos alcoxilados de la invención o se pueden purificar para aislar ésteres de alquilo particulares antes de hacer ésteres grasos alcoxilados.

La persona medianamente versada en la materia técnica correspondiente apreciará que "derivado estérico" abarca otros equivalentes de acilo, como cloruros ácidos, anhídridos ácidos o similares, además de los ésteres de alquilo bajos que se describieron arriba.

5

Los óxidos de alquileo adecuados son C₂-C₄ óxidos de alquileo, particularmente óxido de etileno, óxido de propileno y óxidos de butileno. Se prefieren el óxido de etileno y el óxido de propileno. El óxido de etileno es particularmente preferido. Se pueden usar mezclas o combinaciones de diferentes óxidos de alquileo si se desea para generar una distribución aleatoria o un bloque de unidades de óxido de alquileo.

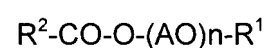
La selección de óxido(s) de alquileo y la proporción empleada con respecto a la cantidad de ácido o éster derivados de la metátesis depende de las características deseadas del desempeño del producto y queda a discreción de la persona medianamente versada en la técnica. De preferencia, n, que es el número promedio de unidades de óxido de alquileo en los ésteres grasos alcoxilados, se encuentra dentro del intervalo de 1 a 100.

De preferencia, se incorporan unidades de óxido de etileno para intensificar la hidrofiliidad de la composición en comparación con el éster o ácido derivados de la metátesis de inicio. Cuando se desea una hidrofiliidad relativamente baja, n típicamente varía de 1 a 5 unidades EO. Si se desea una hidrofiliidad intermedia, n típicamente varía de 5 a 15 unidades EO y si se desea una hidrofiliidad más alta, n típicamente varía de 15 a 50 unidades EO.

Los catalizadores de inserción adecuados son bien conocidos. Incluyen, por ejemplo, óxidos metálicos modificados o compuestos, como óxido de magnesio modificado con aluminio, galio, zirconio, lantano o otros metales de transición, hidrotalcitas calcinadas, hidróxidos de aluminio y magnesio calcinados y similares. Se prefieren los catalizadores de óxidos compuestos que comprenden magnesio y aluminio. Usualmente, el ácido o éster graso derivado de la metátesis se hace reaccionar en presencia de los óxidos de alquileo y el catalizador de inserción y bajo condiciones predeterminadas de temperatura y presión, típicamente bajo nitrógeno u otra atmósfera inerte y el producto alcoxilado entonces se aísla y purifica por métodos conocidos. Hay algunos ejemplos particulares de los catalizadores de inserción adecuados y los detalles del proceso para hacer ésteres grasos alcoxilados por inserción de óxido de alquileo en las patentes estadounidenses Nos. 5.817.844, 6.184.400 y 6.504.061, cuyas enseñanzas se incorporan a la presente mediante referencia. Se considera que la reacción está completa cuando el producto da un análisis satisfactorio. Por ejemplo, en el espectro de ¹H NMR, el desplazamiento químico del grupo metileno situado en posición alfa con respecto al carbonilo se puede usar para diferenciar el material de inicio que no ha reaccionado del producto alcoxilado.

Los ésteres grasos alcoxilados obtenidos usando el bien conocido proceso de inserción de óxido de alquileo son singulares a causa de la mezcla poco convencional de inicio de derivados ácidos o estéricos producidos por la metátesis de los aceites naturales.

Algunos ésteres grasos alcoxilados inventivos tienen la fórmula:



16

que se caracteriza porque R^1 es C^1-C^4 alquilo; AO es C^2-C^4 óxido de alquileo; R^2 es $R^3-C^9H^{16}-$ o $R^1(AO)_nO-OC^{16}H^{30}-$; R^3 es hidrógeno o C^1-C^7 alquilo; y n, que es el número promedio de unidades de óxido de alquileo, tiene un valor que cae dentro del intervalo de 1 a 100. De preferencia, R^1 es metilo. De preferencia, AO es oxietileno, oxipropileno o combinaciones de los mismos, más de preferencia oxietileno. De preferencia, R^2 es $R^3-CH=CH-(CH_2)_7-$ o $R^4O-CO-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-$.

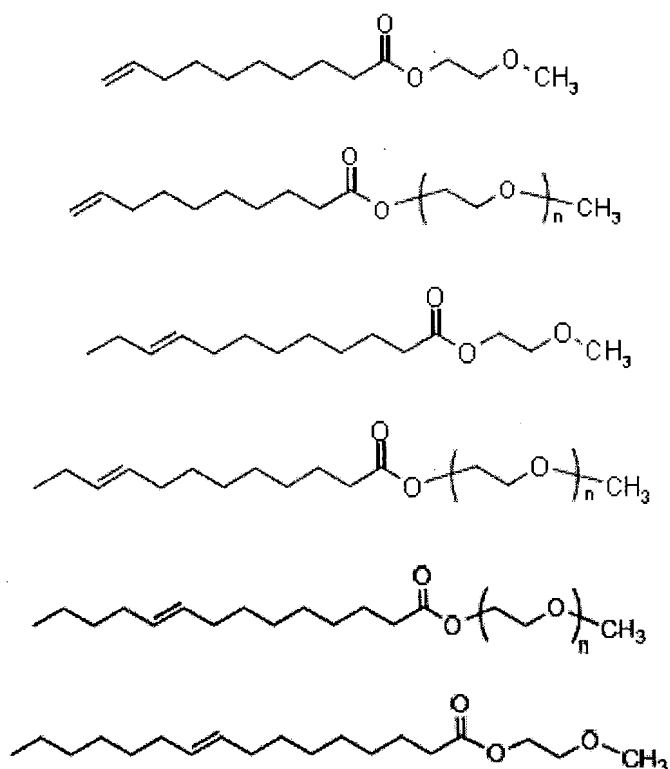
En algunas composiciones preferidas n tiene un valor que cae dentro del intervalo de 0,5 a 5 (que también se mencionan aquí como composiciones de "bajo EO"). En otras composiciones preferidas n tiene un valor que cae dentro del intervalo de 5 a 15 (que también se mencionan aquí como composiciones de "medio EO"). En otras composiciones preferidas n tiene un valor que cae dentro del intervalo de 15 a 50 (que también se mencionan aquí como composiciones de "alto EO").

Nota general con respecto a las estructuras químicas:

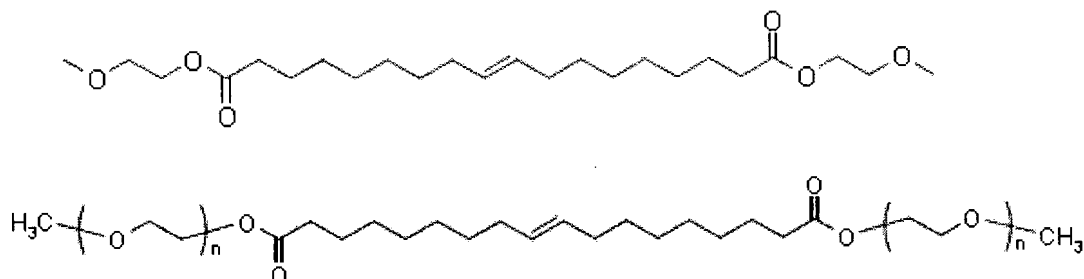
Como reconocerá la persona medianamente versada en la materia técnica correspondiente, los productos obtenidos de conformidad con la invención suelen ser mezclas de isómeros cis- y trans-. Excepto si se indica otra cosa, todas las representaciones estructurales que aquí se dan muestran solamente un isómero 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 " C_{18} ." 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.

Algunos ejemplos específicos de ésteres grasos alcoxilados basados en C_{10} , C_{12} , C_{14} y C_{16} aparecen a continuación (donde n por lo general tiene un valor que cae dentro del intervalo de 1 a 100):



Algunos ejemplos específicos de ésteres grasos alcoxilados basados en C18 (donde n por lo general tiene un valor que cae dentro del intervalo de 1 a 100) son:



En otro aspecto inventivo, la composición de éster graso alcoxilado comprende un producto de la reacción de un ácido C₁₀-C₁₇ monoinsaturado derivado de la metátesis, ácido octadeceno-1,18-dioico o sus derivados estéricos con un éter glicólico o un éter glicólico alcoxilado, opcionalmente en presencia de un catalizador de esterificación o transesterificación, para dar un éster graso alcoxilado.

Los éteres glucólicos adecuados tienen un grupo hidroxilo terminal primario o secundario y una o más funcionalidades etéricas. Los éteres glucólicos son bien conocidos y están comercialmente disponibles en LyondellBasell Industries, Dow Chemical y otros proveedores. Incluyen, por ejemplo, éter monometílico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monoetilico de dietilenglicol, éter monometílico de propilenglicol, éter monopropílico de propilenglicol, éter monoetilico de dipropilenglicol y similares y mezclas de los mismos. Los éteres glucólicos particularmente preferidos son el éter monometílico de etilenglicol y el éter monometílico de dietilenglicol.

Los éteres glucólicos alcoxilados son los productos de la reacción de los éteres glucólicos y 1 a 100 equivalentes por grupo hidroxilo de un óxido de alqueno, de preferencia óxido de etileno, óxido de propileno o combinaciones de los mismos. El óxido

18

de etileno (y los éteres glucólicos etoxilados resultantes) son particularmente preferidos. Cuando se desea una hidrofiliidad relativamente baja, el número promedio de unidades de oxietileno, n , típicamente varía de 1 a 5 unidades EO. Si se desea una hidrofiliidad intermedia, n típicamente varía de 5 a 15 unidades EO y si se desea una hidrofiliidad más alta n típicamente varía de 15 a 50 unidades EO. Es fácil controlar el grado y la clase de alcoxilación para dar el grado deseado de hidrofiliidad en el segmento del óxido de alquileo. Los reactantes se pueden calentar, con o sin un catalizador bajo condiciones efectivas para esterificar o transesterificar el ácido o éster de inicio con el éter glicólico o éter glicólico alcoxilado. La temperatura de reacción cae típicamente dentro del intervalo de 80°C a 300°C, de preferencia de 100°C a 150°C y más de preferencia de 110°C a 135°C.

Las cantidades relativas de éter glicólico o éter glicólico alcoxilado y reactantes éster o ácido empleados dependen de la estequiometría deseada y se dejan a la discreción de la persona medianamente versada. Típicamente, se usa suficiente del éter glicólico o éter glicólico alcoxilado para que reaccione con todos o casi todos los grupos éster o ácido disponibles en el otro reactante. Un intervalo preferido va de 0,8 a 2,0, más de preferencia 0,8 a 1,2, equivalentes de éter glicólico o éter glicólico alcoxilado por equivalente de ácido o éster en el ácido C_{10} - C_{17} monoinsaturado, ácido octadeceno-1,18-dioico o derivado estérico del mismo. La reacción para formar los ésteres grasos alcoxilados puede llevarse a cabo bajo un rocío de nitrógeno o al vacío para extraer el alcohol liberado o agua. Se considera que la reacción está completa cuando el producto da un análisis satisfactorio por espectro de ^1H NMR u otra técnica adecuada.

Todavía en otro aspecto, la composición de éster graso alcoxilado comprende un producto de la reacción de un ácido C_{10} - C_{17} monoinsaturado derivado de la metátesis o ácido octadeceno-1,18-dioico con uno o más óxidos de alquileo para dar un ácido graso alcoxilado, seguida de la eterificación del ácido graso alcoxilado. Cuando un ácido graso se usa como reactante, la reacción de alcoxilación puede ser catalizada o no catalizada como es bien sabido en el estado de la técnica.

La eterificación del ácido graso alcoxilado también se lleva a cabo usando catalizadores y procesos conocidos. Usualmente, el grupo hidroxilo terminal del ácido graso alcoxilado se hace reaccionar con un hálido de alquilo (p.ej., cloruro de metilo, yoduro de metilo) o sulfato de dialquilo (p.ej., sulfato de dimetilo) en presencia de una base fuerte (p.ej., sodio, hidruro de sodio, hidróxido de potasio).

Los ésteres grasos alcoxilados y sus derivados tienen una insaturación que puede ser sulfonatada o sulfitada si se desea. La sulfonación se lleva a cabo usando métodos bien conocidos, que incluyen hacer reaccionar la olefina con el trióxido de azufre. La sulfonación puede llevarse a cabo opcionalmente usando un solvente inerte. Algunos ejemplos no limitantes de solventes adecuados incluyen SO_2 líquido, hidrocarburos e hidrocarburos halogenados. En un abordaje comercial, se usa un reactor de película descendente para sulfonatar continuamente la olefina usando el trióxido de azufre. Se

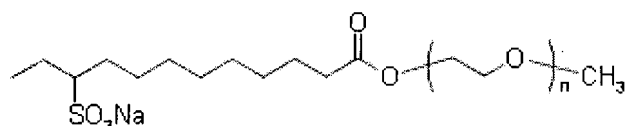
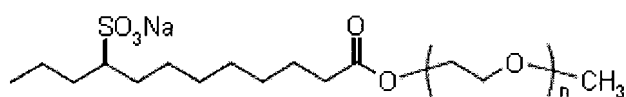
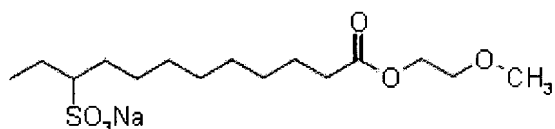
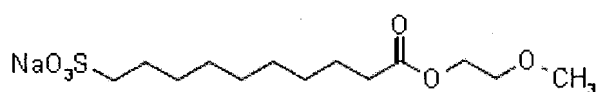
19

pueden emplear otros agentes de sulfonatación con o sin un solvente (p.ej., ácido clorosulfónico, ácido sulfúrico fumante), pero el trióxido de azufre es por lo general el más económico. Las sulfonas que son los productos inmediatos de la reacción de las olefinas con SO_3 , ácido clorosulfónico y similares se pueden someter a continuación a una reacción de hidrólisis con soda cáustica acuosa para dar mezclas de sulfonatos de alqueno y sulfonatos de hidroxialcano. Los métodos adecuados para la sulfonatación de las olefinas se describen en las patentes estadounidenses Nos. 3.169.142; 4.148.821; y en la solicitud de publicación de patente estadounidense No. 2010/0282467, cuyas enseñanzas se incorporan a la presente mediante referencia.

La sulfitación se logra combinando una olefina en agua (y usualmente un cosolvente como isopropanol) con por lo menos un equivalente molar de un agente de sulfitación usando métodos bien conocidos. Los agentes de sulfitación adecuados incluyen, por ejemplo, sulfito de sodio, bisulfito de sodio, metabisulfito de sodio o similares. Opcionalmente se incluye un catalizador o iniciador, como peróxidos, hierro u otros iniciadores de radicales libres. Típicamente, la mezcla de reacción se lleva hasta 15-100°C hasta cuando la reacción está razonablemente completa.

Los métodos adecuados para la sulfitación de las olefinas aparecen en las patentes estadounidenses Nos. 2.653.970; 4.087.457; 4.275.013, cuyas enseñanzas se incorporan a la presente mediante referencia.

A continuación se dan algunos ejemplos de productos sulfonatados o sulfitados (donde n por lo general tiene un valor que cae dentro del intervalo de 1 a 100):



Los ésteres grasos alcoxilados y sus derivados sulfonatados o sulfitados pueden incorporarse a numerosas composiciones para usar como, por ejemplo, surfactantes, emulsionantes, agentes de sensación cutánea, formadores de película, modificadores de la reología, biocidas, potenciadores de biocidas, solventes, agentes de liberación y acondicionadores. Las composiciones encuentran valor en diversos usos finales, como

productos para el cuidado personal (productos líquidos de limpieza, acondicionadores en barra, productos para el cuidado oral), productos de uso doméstico (detergentes en líquido y en polvo para la ropa, suavizantes de textiles en líquido y en lámina, limpiadores de superficies duras y blandas, germicidas y desinfectantes) y limpiadores industriales o institucionales.

Los ésteres grasos alcoxilados y sus derivados se pueden usar en polimerizaciones de emulsión, incluidos procesos para la manufactura del látex. Se pueden usar como surfactantes, agentes humectantes, dispersantes o solventes en aplicaciones agrícolas, como ingredientes inertes en pesticidas o como adyuvantes para la administración de pesticidas para la protección de cultivos, aplicaciones profesionales en casa y jardín. Los ésteres grasos alcoxilados y sus derivados también se pueden usar en aplicaciones en yacimientos petrolíferos, incluidos el transporte de petróleo y gas, sustancias químicas para producción, estimulación y perforación, conformación de reservorios y usos de intensificación y espumantes especializados. Las composiciones también son valiosas como moderadores o dispersantes de espuma para la manufactura de yeso, paneles para muros de cemento, aditivos para concreto y espumas contra incendio. Las composiciones se usan como coalescentes para pinturas y recubrimientos y como adhesivos a base de poliuretano.

En el procesamiento de alimentos y bebidas, los ésteres grasos alcoxilados y sus derivados se pueden usar para lubricar los sistemas de banda transportadora que se usan para llenar los recipientes. Cuando se combinan con peróxido de hidrógeno, los ésteres grasos alcoxilados y sus derivados pueden funcionar como desinfectantes con baja formación de espuma y agentes germicidas, reductores de olores y como agentes antimicrobianos para limpiar y proteger equipos de procesamiento de alimentos o bebidas. En aplicaciones industriales, institucionales y de lavado de la ropa, los ésteres grasos alcoxilados y sus derivados o su combinación con peróxido de hidrógeno, se puede usar para extraer la suciedad y limpiar y desinfectar textiles y como composiciones antimicrobianas formadoras de película sobre superficies duras.

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 soya 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 soya (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-butenio (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-butenio. 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-butenio a 124-193 MPa hasta cuando se transfieren 3 moles de 1-butenio por enlace de SBO olefina al interior del reactor (~2,2 kg de 1-butenio 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 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 el tubo de inmersión se enjuagan con tolueno adicional (30 g). La mezcla de reacción se agita durante 2,0 h a 60°C y luego se deja enfriar 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-butenio, 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 se sigue con 1,73 kg de SBO y 3 moles de 1-butenio/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-butenol/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-decanoato de metilo (24% en peso), 9-dodecanoato 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-butenol/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-decanoato de metilo (25% en peso), 9-dodecanoato 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-decanoato de metilo (32% en peso), 9-dodecanoato 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 hecho de 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

2

ejemplo 1F (5,03 kg) y el balón se pone en un manto de calentamiento. La columna de vidrio es de 5 × 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)	C10-0 (% en peso)	C12-0 (% 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

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



Los procedimientos del Ejemplo 1A se siguen en términos generales excepto que 1-octeno se somete a metátesis cruzada con aceite de soya en vez del 1-buteno. Los productos de la reacción combinados entonces se separan como se describió en el Ejemplo 1E para extraer la fracción de hidrocarburos insaturados más volátiles de la fracción de aceite modificado. El procedimiento del Ejemplo 1F se usa para convertir la fracción de aceite modificado en una mezcla de éster metílico que incluye 9-hexadecenoato de metilo. Se usa destilación fraccionada a presión reducida para aislar el producto deseado, 9-hexadecenoato de metilo de otros ésteres metílicos.

Conversión de éster metílico en ácido graso

Los ésteres metílicos C₁₀₋₀, C₁₂₋₀, C₁₆₋₀ y Mix-0 se convierten en sus respectivos ácidos grasos C₁₀₋₃₆, C₁₂₋₃₉, C₁₆₋₃ y Mix-67. Una mezcla de hidróxido de potasio en glicerina

24

(16-17% en peso) se carga a un matraz equipado con un agitador elevado, par termoeléctrico y rocío de nitrógeno y la solución se calienta a 100°C. Entonces se añade el éster metílico. Se usa un exceso de KOH (2-4 moles por mol de éster metílico).

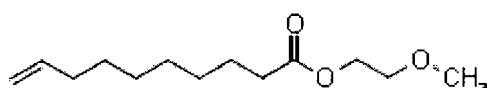
Para los monoésteres la razón molar es más cercana a 2 y para los diésteres es cercana a 4. La temperatura se eleva a 140°C y el calentamiento continúa hasta cuando el análisis de cromatografía de gas indica que la conversión está completa. Se añade agua desionizada para dar una razón de peso de mezcla de producto a agua de cerca de 1,5. La solución se calienta hasta 90°C para fundir cualquier producto que pueda haberse solidificado. Se añade solución acuosa de ácido sulfúrico (30%) y se mezcla y se dejan separar las capas. La capa acuosa se drena. La capa del ácido graso se lava con agua desionizada hasta cuando la capa acuosa está neutra. Típicamente se miden el contenido de agua y el valor del ácido.

Éteres monometílicos de poli(etilenglicol)

Se cargan éter monometílico de dietilenglicol (2522 g) e hidróxido de potasio (21,0 g) en un reactor de presión de acero inoxidable 316. El reactor se sella y se calienta a 90°C. La mezcla se separa al vacío a 90-95°C por debajo de 500 ppm de agua (por titulación de Karl Fischer). El reactor se purga con nitrógeno antes de añadirle óxido de etileno (EO). Se añade suficiente EO para dar el intervalo de peso molecular deseado a 145-160°C mientras que se mantiene la presión del reactor por debajo de 551,6 MPa. Después de que la adición de EO está completa, la mezcla de reacción se mantiene a ~150°C durante 1 h o hasta cuando la presión se empareja. El producto se enfría y se determina su valor de hidroxilo. Los productos preparados siguiendo este procedimiento general tienen un promedio de 6, 8, 11, 15, 24 o 27 moles de óxido de etileno por mol de éter glicólico de inicio.

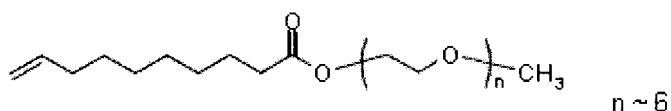
Esterificación de ácidos grasos para hacer productos eFAME

C10-8: C10 éster metílico de ácido graso etoxilado ("eFAME")



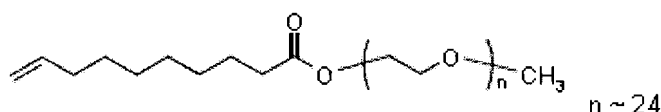
El C₁₀₋₃₆ ácido graso (196,7 g, 1,117 moles) se carga a un balón de destilación equipado con un agitador elevado, trampa de Dean-Stark, condensador de reflujo, par termoeléctrico, manto de calentamiento y controlador de temperatura. Se añaden 2-metoxietanol (170,0 g) y tolueno (500 mL). La mezcla se calienta a 124°C mientras que se añade ácido p-toluenosulfónico (1,7 g). El agua de reacción comienza a recogerse cuando se alcanza la temperatura fijada. El calentamiento continúa durante 4,5 h y la conversión al eFAME (por ¹H NMR) es del 96%. (Las señales para los hidrógenos alfa al carbonilo se usan para determinar el grado de conversión.) La muestra se separa para extraer el tolueno y el exceso de 2-metoxietanol. El tolueno residual se extrae mediante agitación a 150°C al vacío (1-5 mm Hg) con un bajo rocío de nitrógeno.

C10-9: C10 6EO eFAME



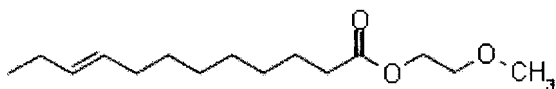
El procedimiento empleado para hacer C₁₀₋₈ por lo general va seguido de ácido graso C₁₀₋₃₆ (111,2 g, 0,631 moles), éter monometílico de polietilenglicol (188,5 g, 0,631 mol, un promedio de cerca de 6 unidades EO), tolueno (500 mL) y ácido p-toluenosulfónico (3,0 g). El calentamiento continúa durante 10 h y la conversión al eFAME es de 96% (por cromatografía de permeación en gel, "GPC"). La desaparición del ácido graso C₁₀₋₃₆ se usa para medir la conversión. La muestra se separa y las trazas de tolueno se extraen por agitación a 150°C durante 3-6 h al vacío (1-5 mm Hg) con un bajo rocío de nitrógeno.

C10-11: C10 24EO eFAME



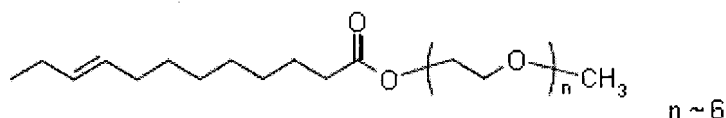
El procedimiento empleado para hacer C₁₀₋₉ por lo general va seguido de ácido graso C₁₀₋₃₆ (45,0 g, 0,256 moles), éter monometílico de polietilenglicol (267,0 g, 0,256 mol, promedio de cerca de 24 unidades EO), tolueno (500 mL) y ácido p-toluenosulfónico (3,0 g). Después de calentar durante 24 h la conversión (por GPC) es del 97%. El producto se separa y se purifica como se describió antes.

C12-8: C10 eFAME



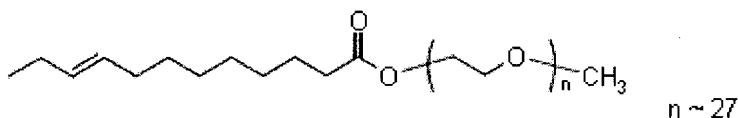
El procedimiento empleado para hacer C₁₀₋₈ por lo general se sigue usando C₁₂₋₃₉ ácido graso (208,0 g, 1,022 moles), 2-metoxietanol (162,0 g), tolueno (500 mL) y ácido p-toluenosulfónico (1,7 g). Después de 3 h la conversión es de 98% por ¹H NMR. El producto se separa y se purifica como se describió antes.

C12-9: C12 6EO eFAME



El procedimiento empleado para hacer C₁₀₋₉ por lo general va seguido de C₁₂₋₃₉ ácido graso (128,5 g, 0,631 moles), éter monometílico de polietilenglicol (191,0 g, promedio de cerca de 6 unidades EO), tolueno (500 mL) y ácido p-toluenosulfónico (1,5 g). El calentamiento continúa durante 12 h y la conversión al eFAME es del 94% (por GPC). La muestra se separa y se purifica como se describió antes.

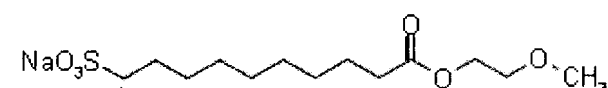
C12-11: C12 27EO eFAME



26

$$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$$
CCCCC/C=C\CCCCCCCC(=O)OCCOC
n ~ 11

C10-29: C10 eFAME Sulfonato

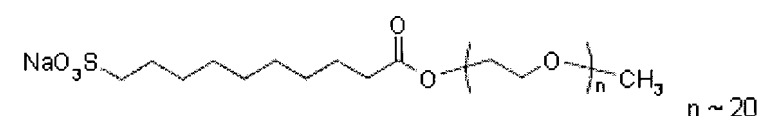


Un balón de destilación equipado con barra de agitación, par termoeléctrico, manto de calentamiento, controlador de temperatura y sonda de pH se carga con bisulfito de sodio (como $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 27,5 g) y agua desionizada (120,0 g). El pH se ajusta a 6,6 mediante la adición de hidróxido de sodio (11,6 g). La mezcla se calienta a 75°C. Se añade alcohol isopropílico (20,0 g), seguido de peroxibenzoato de t-butilo ("TBB", 50 μL , con jeringa). Después de 0,5 h, se añade lentamente olefina C_{10-8} (64,3 g), seguida del resto del TBB (225 μL). El pH se mantiene a $7,0 \pm 0,1$ con un rocío bajo de SO_2 . Después de 16 h, la ^1H NMR en D_2O muestra picos de olefina. El pH se desplaza a 8,8 y se ajusta a 6,8 con un rocío bajo de SO_2 y se añade más alcohol isopropílico (40 mL) para ayudar a

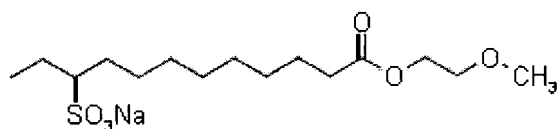
Λ

$$\text{NaSO}_3\text{---}(\text{CH}_2)_8\text{---}\text{C}(=\text{O})\text{O---}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3 \quad n \sim 6$$

C10-30: C10 24EO eFAME Sulfonato



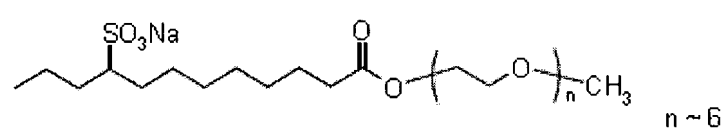
C12-33: C12 eFAME Sulfonato



Un balón de destilación equipado con barra de agitación, par termoelectrico, manto de calentamiento, controlador de temperatura y sonda de pH se carga con C_{12-8} (109,7 g) y alcohol isopropílico (110,0 g). El pH inicial es 6. El contenido se calienta a 45°C y se añade peroxibenzoato de t-butilo (2,0 mL). Por separado, se disuelven bisulfito de sodio (como $Na_2S_2O_5$, 41,5 g) y sulfito de sodio (8,0 g) en agua desionizada (137,5 g). Esta solución se añade gota a gota a la mezcla de olefina. Se forma un precipitado inicialmente, pero luego se disuelve. El pH se ajusta a 7 mediante la adición de hidróxido de sodio y la mezcla se agita durante la noche a temperatura ambiente. ^1H NMR indica que no hay reacción después de tres noches. La mezcla se transfiere a otro recipiente con agua desionizada (362,5 g, sulfito de sodio (2,7 g) y TBB (2,0 mL) y la mezcla se calienta a 75°C durante 3 h, luego se enfría a temperatura ambiente y se agita durante 2 días. ^1H NMR muestra 80% de conversión. La mezcla se vuelve a calentar a 75°C durante 5 h, luego se enfría a temperatura ambiente y se agita durante la noche. No tiene lugar conversión adicional. Se separa el alcohol isopropílico y se añade cloroformo para aislar el C_{12-8} sin reaccionar (fase acuosa) del producto sulfonatado, C_{12-33} (fase de cloroformo).

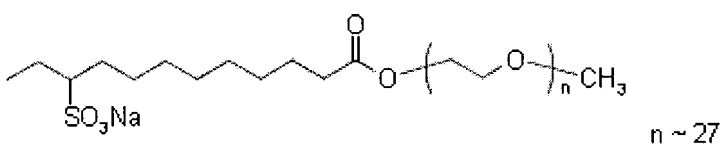
Handwritten mark: a stylized 'd' or 'b' with a checkmark-like shape.

C12-10: C12 6EO eFAME Sulfonato



Por lo general se sigue el procedimiento empleado para hacer C₁₂₋₃₃, comenzando con C₁₂₋₉ (126,0 g, promedio de cerca de 6 unidades EO) y alcohol isopropílico (125,0 g). Después de calentar a 45°C, se añade TBB (1,2 mL). Gota a gota se añade una solución obtenida disolviendo bisulfito de sodio (25,2 g, como Na₂S₂O₅) y sulfito de sodio (3,3 g) en agua desionizada (150,0 g) al C₁₂₋₉. El pH se mantiene cerca de 7 con NaOH y la mezcla se agita durante la noche durante 3 noches con poco cambio en ¹H NMR. La mezcla se calienta a 75°C durante 3 h, luego a 45°C bajo agitación durante 2 días. ¹H NMR indica 60% de conversión. Se añade TBB (1,0 mL) y la mezcla se calienta a 75°C durante 5 h, luego se agita a temperatura ambiente durante la noche. ¹H NMR muestra 70% de conversión. Se extrae el alcohol isopropílico y se añade cloroformo para recuperar el C₁₂₋₉ sin reaccionar (capa acuosa) y el producto sulfonatado, C₁₂₋₁₀ (cloroformo).

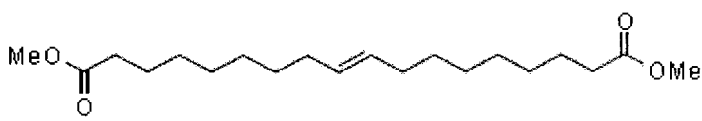
C12-32: C12 27EO eFAME Sulfonato



El aparato usual se carga con C₁₂₋₁₁ (142,8 g, promedio de cerca de 27 unidades EO), alcohol isopropílico (89,3 g) y agua desionizada (89,3 g). El pH se ajusta a ~7 con soda cáustica y se añade TBB (1,0 g). La mezcla se calienta a 45°C. Una solución que contiene el metabisulfito de sodio (10,2 g), sulfito de sodio (2,1 g) y agua desionizada (142,8 g) se añade gota a gota. El pH se ajusta con soda cáustica según necesidad. La temperatura se mantiene a 45°C durante la noche. ¹H NMR muestra que no hay reacción. Se añade más TBB (1,0 g) y la mezcla se calienta a 75°C durante 2 h. El pH cae a 6,8 y ¹H NMR muestra algo de formación de sulfonato. La temperatura se reduce a 45°C y se mantiene durante la noche. ¹H NMR muestra ~20% de conversión. Se añade más TBB (1,0 g). El pH se ajusta a 6,2 con SO₂ gaseoso. La mezcla se calienta a 75°C y se vigila. Después de 3 h, el pH es de 5,7 y ¹H NMR muestra 75% de conversión. Después de 5 h, el pH es de 5,0 y ¹H NMR muestra 91% de conversión. El pH se ajusta con NaOH a 6,2 cada vez. La mezcla se calienta durante otra hora, luego se enfría durante el fin de semana. Se extrae el alcohol isopropílico por medio de extracción giratoria. ¹H NMR muestra 98% de conversión. La mezcla se diluye con agua DI para dar ~50% de sólidos.

Síntesis de materias primas:

Preparación de 9-octadeceno-1,18-dioato de dimetilo ("Mix-0" o "C18-0")



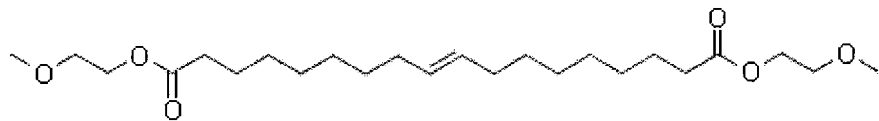
Ocho muestras de 9-dodecenoato de metilo (10,6 g cada una, ver la Tabla 2) se calientan a 50°C y se desgasifican con argón durante 30 min. Se añade un catalizador de metátesis ([1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinolideno]diclororrutenio(3-metil-2-butenilideno)-(triciclohexilfosfino), producto de Materia) al 9-dodecenoato de metilo (cantidad indicada en la Tabla 2) y se aplica vacío para dar una presión de <1 mm Hg. Se permite que la mezcla de reacción sufra autometátesis durante el tiempo informado. El análisis por la cromatografía de gas indica que el 9-octadeceno-1,18-dioato de dimetilo se produce en las cantidades informadas en la Tabla 2. "Mix-0" es una mezcla de isómeros trans-/cis- 80:20 obtenida de la mezcla de reacción. La cristalización proporciona la alimentación de todo isómero trans-, "C18-0."

Tabla 2. Autometátesis del 9-dodecenoato de metilo			
Muestra	Carga catalizador de (ppm mol/moles)*	Tiempo de reacción (h)	C ₁₈₋₀ (CG área%)
A	100	3	83,5
B	50	3	82,5
C	25	3	83,0
D	10	3	66,2
E	15	4	90,0
F	13	4	89,9
G	10	4	81,1
H	5	4	50,9

* ppm mol catalizador/mol 9-dodecenoato de metilo

Productos eFAME a partir de ésteres dibásicos C₁₈

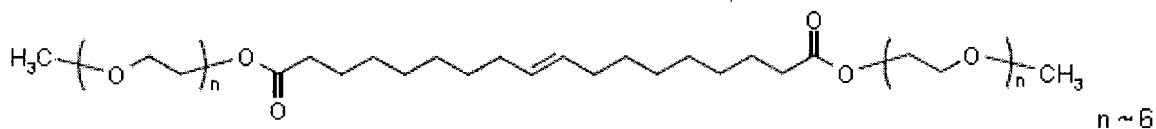
MIX-17: C18 eFAME (80:20 trans-/cis-)



Se cargan 2-metoxietanol (109,7 g) y tolueno (250 mL) en un balón de destilación equipado con un agitador mecánico, trampa de Dean-Stark, condensador, entrada de nitrógeno, par termoeléctrico, manto de calentamiento y controlador de temperatura. Se añaden Mix-67 (195,8 g) y ácido p-toluenosulfónico (1,2 g). La mezcla se calienta a 115°C bajo purga ligera de nitrógeno y la destilación prosigue. Después de 1 h, la temperatura de reacción alcanza 115°C y la destilación se hace lenta. La trampa se drena y la mezcla se enfría a temperatura ambiente. Después de reposar durante la noche, la mezcla se vuelve a calentar a 120°C y se mantiene durante 6 h. La cromatografía de gas muestra la ausencia de ácido dibásico. La mezcla se enfría a temperatura ambiente y se deja reposar durante la noche bajo purga ligera de nitrógeno. Se decapan el tolueno y el y el 2-metoxietanol por evaporación giratoria y luego al vacío (1-5 mm Hg) a 150°C bajo agitación y un rocío bajo de N₂. ¹H NMR indica que la conversión a Mix-17 está completa.

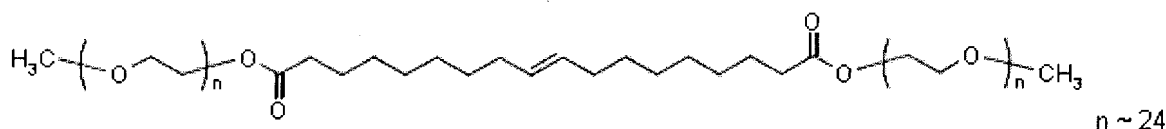
MIX-18: C18 6EO eFAME (80:20 trans-/cis-)

30



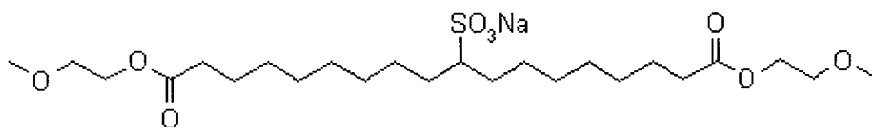
El aparato usual se carga con Mix-67 (101,0 g), éter monometílico de poli(etilenglicol) (192,2 g, 0,644 mol, promedio de cerca de 6 unidades EO a cada extremo) y tolueno (500 mL). Se añade ácido p-toluenosulfónico (1,5 g) y la mezcla se calienta hasta el reflujo. Después de 12,5 h, ^1H NMR indica que la reacción está completa. La solución se enfría y se neutraliza con metóxido de sodio (30% en MeOH, cerca de 1 mL). El tolueno se extrae por evaporación giratoria y luego se decapa al vacío (80°C, vacío pleno, 3 h).

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



El aparato usual se carga con ácido graso Mix-67 (39,0 g, 0,124 moles), éter monometílico de poli(etilenglicol) (259,0 g, 0,248 mol, promedio de cerca de 24 unidades EO a cada extremo) y tolueno (500 mL). Se añade ácido p-toluenosulfónico (2,0 g) y la mezcla se calienta hasta el reflujo. Después de 10 h, ^1H NMR indica >95% de conversión. El tolueno se extrae por evaporación giratoria y luego se decapa al vacío (150°C, 1-5 mm Hg) con un bajo rocío de nitrógeno.

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



Un matraz de 1 L equipado con agitador mecánico elevado, par termoeléctrico, manto de calentamiento y controlador de temperatura se carga con Mix-17 (106 g) y alcohol isopropílico (300 g). Se añade peroxibenzoato de t-butilo (2,0 mL). Por separado se disuelven bisulfito de sodio (como $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 17,39 g) y sulfito de sodio (0,58 g) en agua desionizada (300 g). Esta solución se añade gota a gota a la mezcla de olefina. El pH se ajusta a 6,8 mediante la adición de hidróxido de sodio y la mezcla se agita durante 2 días a 75°C, ajustando el pH después de un primer periodo de una noche de cerca de 3,8 a 6,5. La mezcla de reacción se separa del alcohol isopropílico elevando la temperatura de la mezcla a 80°C y rociando con aire. La mezcla se separa en dos capas. La capa de arriba es olefina sin reaccionar. Esta capa se recoge y se somete a una segunda reacción de sulfitación comparable a la primera. La olefina sin reaccionar recogida de la segunda reacción de sulfitación se somete a una tercera reacción de sulfitación. Los productos acuosos de las tres reacciones de sulfitación se combinan y concentran para dar Mix-61 como un producto acuoso (199 g). Humedad: 56,5%; Na_2SO_4 : 5,0%. El análisis ^1H NMR muestra que el producto está libre de olefina.

Pruebas de formulaciones de herbicidas hidrosolubles

Los surfactantes candidatos para aplicaciones en herbicidas hidrosolubles se examinan como un reemplazo para la porción de la mezcla aniónica, no iónica o aniónica/no iónica y se comparan con un estándar conocido de la industria para usar en paraquat, una formulación concentrada de herbicida hidrosoluble. Se lleva a cabo una prueba de solubilidad de la emulsión en donde los concentrados se diluyen en agua para determinar si la solubilidad está completa.

Control: Se añade paraquat (9,13 g de 43,8% de material activo) a un vial de vidrio de 20 mL. Se añade un adyuvante de paraquat conocido de la industria (2,8 g) y se mezcla vigorosamente durante 30 seg. Se añade agua desionizada (8,07 g) y el mezclado se reanuda durante 30 seg. Se añade un estándar de 342 ppm de agua (47,5 mL) a un cilindro de Nessler de 50 mL, el cual se tapa y se equilibra en baño de agua a 30°C. Una vez que el agua de prueba se ha equilibrado, el paraquat formulado (2,5 mL) se añade con una pipeta al cilindro. El cilindro se tapa y se invierte diez veces. La solubilidad se registra como completa o incompleta. Los cilindros se dejan reposar y la cantidad (en mL) y el tipo de separación se registran después de 30 min., 1 h, 2 h y 24 h. Los resultados de las pruebas de solubilidad aparecen en la Tabla 3 a continuación.

Muestra aniónica de prueba: Se añade paraquat (4,57 g de 43,8% de material activo) a un vial de vidrio de 20 mL. Se añaden ocho a diez moles de surfactante de etoxilato de alquil fenol (0,7 g) y se mezcla vigorosamente durante 30 seg. Se añade la muestra de prueba (0,7 g) y el mezclado se reanuda durante 30 seg. Se añade agua desionizada (4,03 g) y el mezclado se reanuda durante 30 seg. Se añade una muestra de 2,5 mL del paraquat formulado a 47,5 mL de agua de dureza de 342 ppm y la prueba continúa como se describió arriba para la muestra de control.

Muestra no iónica de prueba: Se añade paraquat (4,57 g de 43,8% de material activo) a un vial de vidrio de 20 mL. Se añade la muestra de prueba (0,7 g) y se mezcla vigorosamente durante 30 seg. Se añade alquilbenceno sulfonato de sodio lineal ("NaLAS", 0,7 g) y el mezclado se reanuda durante 30 seg. Se añade agua desionizada (4,03 g) y el mezclado se reanuda durante 30 seg. Se añade una muestra de 2,5 mL del paraquat formulado a 47,5 mL de agua de dureza de 342 ppm y la prueba continúa como se describió arriba para la muestra de control.

Muestra de adyuvante de prueba (aniónico/no iónico): Se añade paraquat (4,57 g de 43,8% de material activo) a un vial de vidrio de 20 mL. Se añade la muestra de prueba (1,4 g) y se mezcla vigorosamente durante 30 seg. Se añade agua desionizada (4,03 g) y el mezclado se reanuda durante 30 seg. Se añade una muestra de 2,5 mL del paraquat formulado a 47,5 mL de agua de dureza de 342 ppm y la prueba continúa como se describió arriba para la muestra de control.

Criterios de solubilidad de la emulsión: Las muestras de prueba deben ser iguales o mejores que el control sin separación después de una hora. Cuatro muestras de prueba

23

se desempeñan igual de bien o mejor que el control en la prueba de estabilidad de la emulsión. Los resultados aparecen en la Tabla 3.

Tabla 3: Formulación de herbicida hidrosoluble: Estabilidad de la emulsión, mL separación										
Muestra de prueba	Aniónico			No iónico			Adyuvante			Calificación
	sol	1 h	24 h	sol	1 h	24 h	sol	1 h	24 h	
C10-30	S	0	0	D	0,25	0,25	S	0	0	buena
C12-10	S	0	0	D	Tr	0,25	S	0	0	buena
C12-32	S	0	0	I	0,5	0,5	S	0	0	buena
C12-33	S	0	0	I	0,25	0,25	S	0	0	buena
D=dispersable; S=soluble; I=insoluble; Tr=trazas. Resultado de control: Solubilidad: D; 1 h: 0 mL; 24 h: Tr.										

Productos agrícolas: Emulsionantes aniónicos

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

Preparación de la muestra: Se combina piraflufeno (97,8% activo, 0,30 g) y con Stepan® C-25 (caprilato/caprato de metilo, 7,20 g) y N-metil-2-pirrolidona (1,20 g) y la mezcla se agita magnéticamente hasta su disolución. En un recipiente separado se mezclan Toximul® 8242 (etoxilato de aceite de ricino, POE 40, producto de Stepan) 0,96 g), Ninex® MT-630F (etoxilato de ácido graso, POE 30, Stepan, 0,19 g), Ninex MT-615 (etoxilato de ácido graso, POE 15, Stepan, 0,17 g), Solvente aromático 150 (ExxonMobil, 0,37 g) y la muestra aniónica que se va a examinar (0,71 g). Si se necesita, la muestra aniónica se funde en un horno a 50-60°C antes de combinarla con los otros surfactantes. Cuando el piraflufeno se ha disuelto, se añade toda la mezcla de surfactante y se agita magnéticamente hasta la homogeneidad. Se añade agua desionizada (0,90 g) lentamente mientras se mezcla para evitar la gelificación. Los cambios en la turbiedad se anotan y registran.

Muestra de control 1: Se sigue el mismo procedimiento excepto que la muestra aniónica se reemplaza con Ninate® 60L (alquilobencenosulfonato de calcio, Stepan, 0,71 g).

Muestra de control 2: No se incluye Ninate 60L (o muestra aniónica) y la cantidad de Aromatic 150 se aumenta a 1,08 g.

Pruebas de estabilidad de la emulsión

ASTM E1116-98 (2008) se modifica como sigue. Se cargan cilindros graduados de fondo plano de 100 mL con 34 ppm o 1000 ppm de agua (95 mL). Se usa una pipeta de Mohr para alimentar EW concentrado a cada cilindro. Los cilindros se tapan y se invierten diez veces, luego se dejan reposar durante 0,5, 1 y 24 h mientras que se registra la estabilidad en cada tiempo como tipo y % de separación.

77

La espontaneidad se registra de acuerdo con los siguientes criterios: (1) mala: nube de emulsión muy delgada con gran separación de goticas de aceite; (2) regular: nube fina de emulsión con poca separación de goticas de aceite; (3) buena: nube fina de emulsión alcanza el fondo del cilindro sin separación de ningún tipo; (4) excelente: nube espesa de emulsión alcanza el fondo del cilindro sin separación de ningún tipo.

Los resultados se dan en la Tabla 4. Cada de las muestras anotadas en la tabla recibe calificación de “buena” en general como surfactante aniónico.

Tabla 4. Desempeño como un emulsionante aniónico:% de separación						
	34 ppm de agua			1000 ppm de agua		
	Espons.	1 h	24 h	Espons.	1 h	24 h
Control 1	G	<0,2 C	1,3 C	G	<0,2 C	1,3 C
Control 2	F	4 C	4,4 C	F	4 C	4,4 C
C10-30	F	3,8 C	4 C	F	2,8 C	3 C
C12-10	F+	4 C	4,1 C	F+	3,8 C	4 C
C12-32	F+	3 C	3,2 C	F+	2,9 C	3,2 C
C12-33	F+	3,2 C	4 C	F+	3,9 C	4,1 C
Mix-61	F	3,8 C	4 C	F	3,7 C	3,9 C
“C” denota separación en forma de crema, no un aceite cremoso o un aceite.						
“Espons.”= espontaneidad o iridiscencia, calificada como E (excelente), G (buena), F (regular), P (mala).						
Control 1 = aniónico nativo; control 2=emulsionante no aniónico.						

Productos agrícolas: Emulsionantes no iónicos

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

Serie de solventes aromáticos

Preparación de la muestra: Ninate® 60E (alquilobencenosulfonato de calcio, Stepan) y la muestra de prueba se agitan hasta la homogeneidad. Si se necesita, el surfactante no iónico se funde en un horno a 50-60°C antes de su combinación con Ninate 60E. Los controles 1-3 se hacen usando Toximul 8240 en las cantidades indicadas en vez de la muestra no iónica.

Formulaciones:

- 1. Bifenthrin, 240 g/L (2,99 g), Aromatic 100 (ExxonMobil, 8,05 g), Ninate 60E (0,38 g) y muestra no iónica o Toximul 8240 (0,58 g).
- 2. 2,4-D éster, 480 g/L (8,90 g), Exxsol® D-110 (ExxonMobil, 2,50 g), Ninate 60E (0,36 g) y muestra no iónica o Toximul 8240 (0,24 g).
- 3. Tebuconazol, 360 g/L (4,45 g), N-metil-2-pirrolidona (6,35 g), Ninate 60E (0,48 g), muestra no iónica o Toximul 8240 (0,72 g).

Serie de solventes Hallcomid

24

Preparación de la muestra: Los surfactantes se combinan y se agitan hasta la homogeneidad, fundiendo la muestra no iónica si se necesita antes de la combinación.

Los controles 1-3 se hacen usando Ninex MT-630F en las cantidades indicadas en vez de la muestra no iónica.

Formulaciones:

- 1. Bifenthrin, 240 g/L (2,99 g), Hallcomid M-8-10 (8,29 g), Ninate 60E (0,09 g), Toximul 8320 (0,22 g), Toximul 8242 (0,29 g) y muestra no iónica o Ninex MT-630F (0,13 g).
- 2. 2,4-D diéster, 480 g/L (8,90 g), Hallcomid M-8-10 (2,38 g), Ninate 60E (0,09 g), Toximul 8320 (0,22 g), Toximul 8242 (0,29 g) y muestra no iónica o Ninex MT-630F (0,13 g).
- 3. Tebuconazol, 360 g/L (4,45 g), Hallcomid M-8-10 (6,83 g), Ninate 60E (0,09 g), Toximul 8320 (0,22 g), Toximul 8242 (0,29 g) y muestra no iónica o Ninex MT-630F (0,13 g).

Pruebas de estabilidad de la emulsión

ASTM E1116-98 (2008) se modifica como sigue. Se cargan cilindros graduados de fondo plano de 100 mL con 34 ppm o 1000 ppm de agua (95 mL). Se usa una pipeta de Mohr para alimentar EW concentrado a cada cilindro. Los cilindros se tapan y se invierten diez veces, luego se dejan reposar durante 0,5, 1 y 24 h mientras que se registra la estabilidad en cada tiempo como tipo y % de separación. La espontaneidad se evalúa como se describió para el examen de los emulsionantes aniónicos.

Los resultados con ambos tipos de solventes se dan en las Tablas 5A, 5B y 6. Cada muestra anotada en las tablas recibe calificación de “buena” en general como surfactante no iónico.

Tabla 5A. Desempeño como un surfactante no iónico: Solventes aromáticos							
	Pesticida	34 ppm de agua			1000 ppm de agua		
		Esp.	1 h	24 h	Esp.	1 h	24 h
Control 1	Bifenthrin	G	2,5 C	3 C, 1 CO, 1 O	G	2 C	2 C, 1 CO, 1 O
	2,4-D	F	2,5 O	5 O	F	4,8 O	5 O
	Tebucon	F	1,6 C	3 C, 2 OC	G	1,8 C	1,5 C, 2,5 OC
C10-8	Bifenthrin	P	6,5 CO	3 C, 3 O	P	6,5 C	2 C, 4 O
	2,4-D	P	3,5 CO	4 CO	P	4 CO	5 CO
	Tebucon	P	2 C	2 C	P	2 C	2 C
C 10-9	Bifenthrin	P	2 O	5 O	P	6 O	6 O
	2,4-D	P	4 O	5 O	P	4 O	5 O
	Tebucon	P	2 O	2 C	P	2 C	3 C
C10-11	Bifenthrin	F-	5,2 C	5 C, 1 O	F-	6 C	4,5 C, 0,5 O
	2,4-D	F-	4 C	6 C	F-	3 C	4,8 C

	Tebucon	P	2 S	3,5 S, 0,5 C	P	2 S	3 S
C12-8	Bifenthrin	P	4,5 CO	4 CO, 1 O	P	4 CO	4 CO, 1 O
	2,4-D	P	3,5 O	4 CO	P	5 O	5 CO
	Tebucon	P	3 FS	4 FS	P	2,8 FS	3 FS
C12-9	Bifenthrin	F	3 O, 2 C	5 O	F	5 O, 1 C	5 O
	2,4-D	P	2 O	4 O	P	4,8 O	5 O
	Tebucon	P	2 OS	3,5 OS	P	3 OS	3,8 OS
C12-11	Bifenthrin	F-	5,1 C	6,2 C	F-	6,5 C	6 C
	2,4-D	F-	4,9 C	6,5 C	F-	4,5 C	5 C
	Tebucon	P+	1,2 OS	1 OS, 1 C	P+	2,1 OS	3 CO

Espontaneidad: G=buena; F=regular; P=mala. Apariencia: C=cremoso; CO=aceite cremoso; O=aceite; OC=crema aceitosa; S=sedimento; FS=sedimento laminar; OS=sedimento aceitoso; Tr=trazas. Los números son cantidades en mL. Control 1 reemplaza muestra de prueba con etoxilato de aceite de ricino

Tabla 5B. Desempeño como un surfactante no iónico: Solventes aromáticos (cont.)

Tabla 5B. Desempeño como un surfactante no iónico: Solventes aromáticos							
		34 ppm de agua			1000 ppm de agua		
	Pesticida	Esp.	1 h	24 h	Esp.	1 h	24 h
Control 1	Bifenthrin	G	2,5 C	3 C, 1 CO, 1 O	G	2 C	2 C, 1 CO, 1 O
	2,4-D	F	2,5 O	5 O	F	4,8 O	5 O
	Tebucon	F	1,6 C	3 C, 2 OC	G	1,8 C	1,5 C, 2,5 OC
C16-8	Bifenthrin	G	No sep.	2,5 C	G	5,6 CO	6,5 CO
	2,4-D	G	1 C	4 C	F	3,7 CO	5 O
	Tebucon	P	2 CO	2,5 O, 2,5 CO	P	2 C	3 CO
Mix-17	Bifenthrin	VP	5,5 CO	1 O, 5 CO	VP	4,5 CO	4 O, 1 CO
	2,4-D	VP	6 C	6 C	VP	4,2 CO	4 CO
	Tebucon	P	2 GC	3 GC	P	2,1 GC	3 GC
Mix-18	Bifenthrin	P	3,4 CO	6,5 C	P	5 CO	5 O
	2,4-D	P	6,5 C	8 C	P	4 CO	4 CO
	Tebucon	P	2 C	2 CO, 3 C	P	2,2 C	3,5 CO
Mix-20	Bifenthrin	P	6,8 C	6,9 C	P	7 C	5,2 C
	2,4-D	P	4,5 C	3 CO, 4 C	P	5 C	1 CO, 4 C
	Tebucon	P	2 O	3 CO, 4 C	P	2 O	2 O, 1 FC

Esponaneidad: G=buena; F=regular; P=mala. Apariencia: C=cremoso; CO=aceite cremoso; O=aceite; OC=crema aceitosa; S=sedimento; FS=sedimento laminar; OS=sedimento aceitoso; Tr=trazas. Los números son cantidades en mL. El control 1 reemplaza la muestra de prueba con etoxilato de aceite de ricino

Tabla 6. Desempeño como un surfactante no iónico: Solvente Hallcomid							
		34 ppm de agua			1000 ppm de agua		
	Pesticida	Esp.	1 h	24 h	Esp.	1 h	24 h
Control 2	Bifenthrin	G	6 CO	6 O	G	6 OC	6 O
	2,4-D	F	5 C	9,8 C	F	5,5 C	9,5 C
	Tebucon	G	1 C	4 C	G	1 C	4 C, 4 CO
C10-8	Bifenthrin	P	15 C	2 OC, 4 O	P	15 C	2 OC, 5 O
	2,4-D	G	7 C	10 C	G	8 C	10 C
	Tebucon	F	3 C	7 C	F	3 C	7 C
C 10-9	Bifenthrin	F	10 C	2 OC, 5 O	F	9 C	7 O
	2,4-D	G	7 C	9 C	G	7 C	7 C
	Tebucon	F	2 C	6 C	F	2 C	9 C
C12-8	Bifenthrin	F	11 C	6 O	F	9 CO	6 O
	2,4-D	F+	6 C	8,2 C	F+	6 C	7,5 C
	Tebucon	G-	2 C	3,5 C, 2 O	G-	2 C	4 C, 2 O
C12-9	Bifenthrin	F	8 C	6 O	F	7,5 C	6 O
	2,4-D	F+	7 C	8,8 C	F+	6 C	8 C
	Tebucon	F+	3 C	5,5 CO	F+	2 C	6 CO
Mix-17	Bifenthrin	E	No sep.	No sep.	F	11,8 C	3 O, 3 HO
	2,4-D	F	6 C	9,5 C	G	6,4 C	7,5 C
	Tebucon	G	2,5 C	6 C	G	2,5 C	6 C
Mix-18	Bifenthrin	G	No sep.	No sep.	P	10 C	3 O, 3 CO
	2,4-D	F	6 C	9 C	F	6,5 C	8 C
	Tebucon	F	3,2 C	2 O, 3,5 C	F	3,9 C	2 O, 4 C
Espontaneidad: G=buena; F=regular; P=mala. Apariencia: C=cremoso; CO=aceite cremoso; O=aceite; OC=crema aceitosa; S=sedimento; FS=sedimento laminar; OS=sedimento aceitoso; Tr=trazas. Los números son cantidades en mL. El control 2 reemplaza muestra de prueba con Ninex MT-630F (etoxilato de ácido graso)							

Análisis de solventes agroquímicos: Solubilidad de activos

La potencia de la solvencia de los potenciales solventes agroquímicos se evalúa identificando el nivel de solubilidad de cuatro pesticidas estándar en el solvente por porcentaje en peso: 2,4-D ácido, imidacloprid, trifluralin y tebuconazol. Las pruebas se llevan a cabo usando un vial de 4 mL con un vidrio agitador magnético y una muestra de solvente de 2 a 2,2 g pesada con precisión. El material activo también se pesa con precisión antes de la adición. Las cantidades iniciales de material activo son de aproximadamente: 2,4-D: 0,3 g; imidacloprid: 0,02 g; trifluralin: 0,5 g; tebuconazol: 0,3 g. El solvente y el pesticida activo se combinan, se dejan mezclar durante 1 h a temperatura ambiente y luego se inspeccionan para determinar la presencia de material activo sin

disolver. Se añade más material activo en pequeños incrementos adecuados hasta cuando ya no se disuelve por completo. Esta mezcla entonces se agita durante 24 h a temperatura ambiente y si el activo se ha disuelto por completo, se añade ingrediente activo adicional y la mezcla se agita otras 24 h a temperatura ambiente. El porcentaje de solubilidad se registra y el desempeño se compara con el de un solvente agrícola estándar.

Cuando se sigue el método que se describió arriba, una muestra, C₁₂₋₈, se desempeña igual de bien al control en esta prueba. Los resultados detallados aparecen en la Tabla 7, a continuación:

Tabla 7. Pruebas del solvente agrícola				
Solvente	2,4-D ácido	Imidacloprid	Trifluralin	Tebuconazol
C12-8	9,2	0,2	56,7	<0,4
Laurato de metilo	11,2	0,6	58,8	5,9
C12-C14 dimetilamida	38,2	1,9	64,0	32,2
Hidrocarburo aromático	0,6	1,0	78,9	4,2
N-metil-2-pirrolidona	39,5	29,3	78	62,2

Productos antimicrobianos: Activos biocidas

La eficiencia biocida se evalúa usando la determinación de tamiz rápido, un método basado en ATP que mide el % relativo de bacterias muertas en un periodo de 5 minutos. El control empleado es ADBAC BTC 835 de primera generación (cloruro de bencildimetilamonio). Organismos de prueba: *Pseudomonas aeruginosa* y *Staphylococcus aureus*.

Se preparan cultivos de prueba de organismos de veinticuatro horas de edad en caldo de Mueller Hinton y se incuban. Las muestras se pesan con precisión en agua desionizada o 400 ppm de agua para hacer una solución de 1000 ppm teniendo en cuenta el nivel de activos de la muestra. El cultivo de 24 horas se diluye a 10 vol.% para obtener una concentración de células de ~10⁷ UFC/mL (unidades formadoras de colonias por mL). Los reactivos se preparan siguiendo las instrucciones que vienen en el kit de ensayo de viabilidad de células microbianas BacTiter-Glo™ (producto de Promega) y se calibran a temperatura ambiente durante 15 minutos. Cada tipo de formulación se dispensa (90 µL a 1000 ppm) dentro de cada fila de una placa de 96 pozos. El blanco de medio, es decir, caldo de Mueller Hinton (10 µL) se dispensa en tres pozos de réplica (1-3) para determinar el valor inicial, en tanto que el organismo que se va a examinar (10 µL) se dispensa en nueve pozos experimentales de réplica (4-12). Se inicia el cronómetro y la placa de prueba (inicial y experimental) se agita durante 30 seg. Al final de un tiempo de contacto adecuado (p.ej. 5 min o 10 min), una cantidad igual de mezcla de reactivo de BacTiter-Glo se añade a cada mezcla de reacción, comenzando con las muestras de experimentación y terminando con las muestras de valor inicial. Después de agitar para asegurar una buena mezcla, se miden y registran las unidades de luminiscencia relativa (RLUs) de cada pozo. El % de muertes de 10⁷ UFC/mL después un tiempo de contacto de 5 minutos para cada organismo en DI o agua dura se calcula a partir de:

38

% muertas = [1-(Prom. RLU pozos experimentales – Prom. RLU pozos iniciales de control)]/80.000

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

Tabla 8. Desempeño como antimicrobiano activo					
% de muertes con tiempo de contacto de 5 minutos, 10 ⁷ UFC/mL, 1000 ppm					
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>		<i>Staphylococcus aureus</i>		Calificación general
	DI agua	400 ppm	DI agua	400 ppm	
control	29,0	20,1	48,2	41,7	
C10-9	37,2	29,1	38,4	23,4	buena
C10-11	28,9	21,3	42,5	30,9	buena
control	25,5	18,3	50,2	46,6	
C12-9	32,6	23,2	36,2	3,2	buena
C12-11	34,9	30,1	42,7	36,2	buena
control = cloruro de dimetilbencilamonio					

Limpiadores de superficies duras: Desengrasantes acuosos

Esta prueba mide la capacidad de un producto de limpieza de extraer una suciedad grasosa de un baldosín de vinilo blanco. La prueba es automatizada y emplea un aparato de facilidad de lavado en línea recta de Gardner que es el estándar de la industria. Se usan una cámara e iluminación controlada para tomar un video en vivo del proceso de limpieza. La máquina utiliza una esponja humedecida con una cantidad conocida del producto de prueba. A medida que la máquina frota con la esponja el baldosín sucio, el video graba el resultado, a partir del cual se puede determinar un porcentaje de limpieza. Se hacen en total 10 pasadas usando formulación de prueba diluida 1:32 con agua y se calcula la limpieza para cada una de las pasadas 1-10 para dar un perfil de la eficiencia limpiadora del producto. La muestra de prueba se usa como un componente de diferentes formulaciones de control dependiendo de si es aniónico, anfotérico o iónico.

Muestras de prueba aniónicas:

En neutro, se prepara un limpiador diluible para todo propósito a partir de éter n-propílico de propilenglicol (4,0 g), butil carbitol (4,0 g), citrato de sodio (4,0 g), alcohol etoxilado Bio-Soft® EC-690 (1,0 g, Stepan), muestra de prueba (0,29 g si 100% de material activo) y agua desionizada (una solución de 100,0 g). La muestra de control para pruebas aniónicas reemplaza la muestra de prueba con Stepanol® WA-Extra PCK (lauril sulfato de sodio, Stepan, 1,0 g, nominalmente 30% de material activo).

Muestras de prueba no iónicas y anfotéricas:

En neutro, se prepara un limpiador diluible para todo propósito a partir de éter propilenglicol n-propílico (4,0 g), butil carbitol (4,0 g), citrato de sodio (4,0 g), Stepanol WA-Extra PCK (lauril sulfato de sodio, 1,0 g), muestra de prueba (0,90 g si 100% de material activo) y agua desionizada (una solución de 100,0 g). La muestra de control para

pruebas iónicas/anfotéricas reemplaza la muestra de prueba con Bio-Soft EC-690 (alcohol etoxilado, 1,0 g, nominalmente 90% de material activo).

Composición de la suciedad:

Los baldosines se ensucian con un medio en partículas (50 mg) y un medio aceitoso (5 gotas). El medio en partículas está compuesto por (en partes por peso) hiperhumus (39), aceite de parafina (1), aceite lubricante para motores usado (1,5), cemento Portland (17,7), bióxido de silicio 1 (8), negro de malaca (1,5), óxido de hierro (0,3), arcilla negra bandy (18), ácido esteárico (2) y ácido oleico (2). El medio aceitoso está compuesto por queroseno (12), solvente de Stoddard (12), aceite de parafina (1), aceite lubricante para motores SAE-10 (1), manteca Crisco®, producto de J.M. Smucker Co. (1), aceite de oliva (3), ácido linoleico (3) y escualeno (3).

Siete muestras no iónicas (eFAME) y cinco muestras aniónicas (eFAME sulfonato) se desempeñan igual de bien o mejor que el control en esta prueba (ver las Tablas 9 y 10).

Tabla 9. Corridas de control para la prueba de facilidad de lavado en línea recta de Gardner					
	% promedio de limpieza después de 2, 4, 6, 8 o 10 pasadas				
	2	4	6	8	10
Control 1	52,4	59,0	62,5	62,8	63,9
Control 4	52,5	58,2	59,5	60,9	63,3
Control 5	50,8	59,2	63,9	65,3	67,1
Control 6	51,2	57,6	62,7	62,6	66,0
Control 8	49,6	55,9	56,8	62,8	64,1
Control 9	55,5	61,5	66,0	65,9	68,4
Control 16	50,9	61,5	63,1	64,0	67,7
Control 18	62,2	67,6	70,4	71,7	71,7
Control 21	64,6	68,8	70,5	71,2	72,0

Tabla 10. Facilidad de lavado en línea recta de Gardner								
Muestras de prueba no iónicas								
Muestra	Con. #	Clase de compuesto	% promedio de limpieza					Calific.
			2	4	6	8	10	
C10-11	1	etoxilato de alto EO	57,7	64,8	70,2	70,5	71,9	superior
C10-9	5	etoxilato de medio EO	52,2	55,1	60,9	64,7	64,3	igual
C12-9	8	etoxilato de medio EO	48,8	54,8	59,4	59,8	61,4	igual
C12-11	9	etoxilato de alto EO	62,5	67,2	70,7	70,1	69,6	igual
C12-49	4	etoxilato de alto EO	53,1	57,3	59,3	59,4	61,2	igual
Mix-18	18	etoxilato de medio EO	57,8	61,8	62,3	63,4	66,2	igual
Mix-20	18	etoxilato de alto EO	59,4	63,2	67,3	67,4	69,2	igual
Muestras de prueba aniónicas								
C10-10	16	sulfonato etox medio EO	49,9	57,5	59,7	61,0	62,6	igual
C10-29	16	sulfonato etox bajo EO	54,4	61,6	63,1	65,6	67,9	igual
C10-30	6	Sulfonato etox alto EO	58,8	63,6	68,3	68,8	70,6	igual
C12-10	6	sulfonato etox medio EO	57,1	61,2	66,6	66,0	66,8	igual
Mix-61	21	sulfonato etox bajo EO	58,8	62,5	64,8	65,0	65,5	igual

Limpieza de textiles: Elevador de potencia para detergente de bajo precio para la ropa para lavar la ropa

10

Este método evalúa la capacidad elevar la potencia limpiadora de una muestra de experimentación cuando se usa como aditivo en una formulación de detergente de bajo precio para lavar la ropa que contiene ácido dodecibencenosulfónico neutralizado, un surfactante no iónico como un alcohol C12-C15 etoxilado sintético (7 EO), ácido cítrico, monoetanolamina, trietanolamina y un preservativo. La muestra de experimentación se examina para determinar su capacidad de mejorar el desempeño limpiador general en un nivel de sólidos del 1% con respecto a Ammonyx® LO (óxido de lauramina, Stepan, elevador de potencia estándar). La fórmula detergente para lavar la ropa (46 g) se carga a la lavadora, seguida de retazos de telas sucias/manchadas que se adhieren a fundas para almohada. Temperatura del lavado: 32,2°C. Enjuague: 21,1°C. Los retazos se desprenden de las fundas de almohada, se secan y se planchan.

Los retazos se examinan para medir los valores $L^* a^* b^*$, 5 que se usan para calcular un índice de remoción de suciedad (SRI) para cada tipo de retazo. Por último, se calcula el ΔSRI , que es igual al SRI de la muestra de experimentación menos el SRI de una fórmula detergente para lavar la ropa predeterminada estándar (o control). Cuando $|\Delta SRI| \geq 1$, las diferencias son perceptibles a simple vista. Si el valor de ΔSRI es mayor o igual a 1, la muestra es superior. Si ΔSRI es menor o igual a -1, la muestra es inferior. Si ΔSRI es mayor de -1 y menor de 1, la muestra se considera igual al estándar.

El detergente de bajo precio para lavar la ropa con elevador de potencia se prepara a partir ácido dodecibencenosulfónico neutralizado con hidróxido de sodio (NaLAS, Bio-Soft® S-101, Stepan, 33,9% activos, 41,3% en peso), Bio-Soft® N25-7 (etoxilato de alcohol graso, Stepan, 5,00% en peso), elevador de potencia (bien sea la muestra de experimentación o Ammonyx LO, el cual es 30% activos, 3,33% en peso, ácido cítrico (solución al 50% en agua, 1,00% en peso), monoetanolamina (1,00% en peso), trietanolamina (1,00% en peso) y agua desionizada más preservativo (el resto al 100% en peso).

La formulación se hace cargando 90% de la cantidad total de agua a 50°C, luego añadiendo en orden, con mezclado, solución de ácido cítrico, monoetanolamina, trietanolamina, ácido sulfónico neutralizado, Bio-Soft N25-7 y elevador de potencia. El pH se ajusta a 9,5 con solución de NaOH al 25% en agua y luego preservativo y se añade el resto del agua.

Se usan los siguientes retazos de tela con suciedad/manchas estándar: Polvo de sebo sobre algodón (DSC); polvo de sebo sobre algodón/poliéster (DSCP); sebo bovino (BT); arcilla sobre algodón (CC); arcilla sobre algodón/poliéster (CCP); hierba sobre algodón (CG); vino tinto sobre algodón (RWC); mora azul sobre algodón (BC); café sobre algodón (COFC); cacao sobre algodón (EMPA 112); sangre/tinta/leche sobre algodón (EMPA 116); y maquillaje sobre algodón (EMPA 143). Por lo menos tres de cada clase de retazo se usan por lavado. Los retazos se cosen con grapas a fundas de almohada para lavar la ropa y se incluyen fundas extra de almohada hasta completar una carga de seis libras.

41

Se sigue el mismo procedimiento para lavar todas las fundas de almohada/los retazos, teniendo la precaución de que la temperatura del agua, el tiempo de lavado, el modo de adición, etc., se mantienen constantes en todo el proceso de lavado en agua fría. Cuando el ciclo está completo, los retazos se sacan de las fundas de almohada, se secan con bajo calor sobre un tendedero y se planchan brevemente con una plancha seca.

Se usa un espectrofotómetro Hunter LabScan® XE para determinar los valores L* a* b* y así calcular el SRI por cada tipo de retazo y el índice de remoción de manchas (SRI) se calcula como sigue:

$$SRI = 100 - \sqrt{(L * limpio - L * lavado)^2 + (a * limpio - a * lavado)^2 + (b * limpio - b * lavado)^2}$$
$$\Delta SRI = SRI_{muestra} - SRI_{estandar}$$

Como se muestra en la Tabla 11, una muestra examinada (C12-33) se desempeña igual de bien que la muestra de control cuando se evalúa como un elevador de potencia en textiles.

Tabla 11. Desempeño como elevador de potencia de una formulación detergente de bajo precio: Valores de ΔSRI frente a Ammonyx® LO (Óxido de lauramina)	
Valores de ΔSRI	
Muestra de prueba	C12-33
polvo de sebo sobre algodón (DSC)	0,7
polvo de sebo sobre algodón/poliéster (DSCP)	0,9
sebo bovino (BT)	-0,7
arcilla sobre algodón (CC)	0,8
arcilla sobre algodón/poliéster	-0,3
hierba sobre algodón (CG)	-1,6
vinotinto sobre algodón (RWC)	-0,3
mora azul sobre algodón (BC)	-0,9
café sobre algodón (COFC)	-0,5
cacao sobre algodón (EMPA 112)	0,5
sangre/tinta/leche sobre algodón (EMPA 116)	0,3
maquillaje sobre algodón (EMPA 143)	0,2
Calificación general	buen

Cuidado personal/jabón antibacterial para las manos:

Método para determinar el beneficio de intensificación de espuma

El volumen de la espuma, que da un indicio de “limpieza” a los consumidores, es un atributo deseable en un jabón antibacterial para las manos. Como los activos catiónicos antibacterianos no son compatibles con los surfactantes aniónicos (los mejores formadores de espuma), lograr suficiente volumen de espuma con ellos no es fácil. El método que se presenta a continuación identifica surfactantes que proporcionan más volumen de espuma que la cocamidopropilbetaína (activos/base de activos) en una base de jabón antibacteriano para las manos.

Formulación: Agua desionizada (c.s.p. 100% en peso), cocoglucósido (3,0% en peso), óxido de lauramina (3,0% en peso), cloruro de benzalconio (0,1% en peso) y molécula de prueba o cocamidopropilbetaína (3,0% en peso).

2

Las soluciones se preparan combinando ingredientes en el orden arriba establecido, se agitan con una barra de agitación o se mezclan suavemente usando un agitador elevado o manualmente con una espátula. Se puede aplicar calor si la molécula de prueba es un sólido a temperatura ambiente. El mezclado se mantiene para asegurar una solución homogénea. El pH se ajusta a $6,5 \pm 0,5$.

Las soluciones de prueba y de control se comparan, con y sin aceite de ricino al 2%, a una concentración de surfactante activo total de 0,2% (2,22 g de solución a 100 mL con agua de la llave obtenida del Lago Michigan, ~150 ppm Ca/Mg de dureza) en cuanto al volumen de espuma usando la prueba de inversión del cilindro. Se toman mediciones iniciales y retardadas (5 min.).

Sistema de calificación: Superior: Un resultado > 25 mL por encima del control de cocamidopropilbetaína tanto en sistemas oleosos como no oleosos. Buena: Un resultado dentro de 25 mL del control de cocamidopropilbetaína tanto en sistemas oleosos como no oleosos. Inferior: Un resultado > 25 mL por debajo del control de cocamidopropilbetaína tanto en sistemas oleosos como no oleosos.

En comparación con los controles, dos materiales de prueba, C₁₂₋₉ y C₁₂₋₁₁, muestran buen desempeño general en las pruebas del jabón antibacterial para las manos.

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

Reivindicaciones

Lo que se reivindica es:

1. Una composición de ésteres grasos alcoxilados que comprende un producto de la reacción de un ácido C₁₀-C₁₇ monoinsaturado derivado de la metátesis, ácido octadeceno-1,18-dioico o sus derivados estéricos con: (a) uno o más óxidos de alquileo en presencia de un catalizador de inserción para dar un éster graso alcoxilado; (b) un éter glicólico o un éter glicólico alcoxilado, opcionalmente en presencia de un catalizador de esterificación o transesterificación, para dar un éster graso alcoxilado; o (c) uno o más óxidos de alquileo para dar un ácido graso alcoxilado, seguida de esterificación del ácido graso alcoxilado.
2. Un derivado hecho por sulfonatación o sulfitación de la composición de la reivindicación 1.
3. La composición de la reivindicación 1 que se caracteriza porque el ácido o derivado estérico reactante tiene por lo menos 1 mol% de trans-Δ9 insaturación.
4. La composición de la reivindicación 1 que se caracteriza porque el óxido de alquileo en (b) o (c) se selecciona de entre el grupo compuesto por óxido de etileno, óxido de propileno, óxidos de butileno y combinaciones de los mismos.
5. La composición de la reivindicación 1 que se caracteriza porque el óxido de alquileo es óxido de etileno.
6. La composición de la reivindicación 1 que tiene la fórmula:
$$R^2-CO-O-(AO)_n-R^1$$

que se caracteriza porque: R¹ es C₁-C₄ alquilo; AO es C₂-C₄ óxido de alquileo; R² es R³-C₉H₁₆- o R¹(AO)_nO-COC₁₆H₃₀-;

R³ es hidrógeno o C₁-C₇ alquilo; y n, el cual es el número promedio de unidades de óxido de alquileo, tiene un valor que cae dentro del intervalo de 1 a 100.
7. La composición de la reivindicación 6 que se caracteriza porque OA es oxietileno y n tiene un valor que cae dentro del intervalo de 1 a 5.
8. La composición de la reivindicación 6 que se caracteriza porque OA es oxietileno y n tiene un valor que cae dentro del intervalo de 5 a 15.
9. La composición de la reivindicación 6 que se caracteriza porque OA es oxietileno y n tiene un valor que cae dentro del intervalo de 15 a 50.
10. La composición de la reivindicación 6 que se caracteriza porque R¹ es metilo.
11. La composición de la reivindicación 6 que se caracteriza porque R² es R³-CH=CH-(CH₂)₇- o R⁴O-CO-(CH₂)₇-CH=CH-(CH₂)₇-.
12. La composición de la reivindicación 1 que se caracteriza porque el éter glicólico o el éter glicólico alcoxilado se seleccionan de entre el grupo compuesto por éteres C₁-C₄ alquilo de etilenglicol, propilenglicol y sus aductos con óxido de etileno, óxido de propileno o combinaciones de los mismos.

24

13. La composición de la reivindicación 1 que se caracteriza porque el ácido C₁₀-C₁₇ monoinsaturado o derivado estérico comprende un C₁₀ y un ácido o derivado estérico C₁₂ monoinsaturado.
14. Un emulsionante aniónico para composiciones agrícolas que comprende la composición de éster graso de la reivindicación 1.
15. Un emulsionante aniónico para composiciones agrícolas que comprende el derivado de la reivindicación 2.
16. Un emulsionante aniónico para composiciones agrícolas que comprende la composición de éster graso de la reivindicación 1.
17. Un emulsionante aniónico para composiciones agrícolas que comprende el derivado de la reivindicación 2.
18. Un solvente agrícola que comprende la composición de éster graso de la reivindicación 1.
19. Un solvente agrícola que comprende el derivado de la reivindicación 2.
20. Una composición herbicida hidrosoluble que comprende la composición de éster graso de la reivindicación 1.
21. Una composición herbicida hidrosoluble que comprende el derivado de la reivindicación 2.
22. Una composición antimicrobiana que comprende la composición de éster graso de la reivindicación 1.
23. Una composición antimicrobiana que comprende el derivado de la reivindicación 2.
24. Un limpiador acuoso de superficies duras que comprende la composición de éster graso de la reivindicación 1.
25. Un limpiador acuoso de superficies duras que comprende el derivado de la reivindicación 2.
26. Un jabón para manos que comprende la composición de éster graso de la reivindicación 1.
27. Un jabón para manos que comprende el derivado de la reivindicación 2.
28. Un detergente para lavar la ropa que comprende la composición de éster graso de la reivindicación 1.
29. Un detergente para lavar la ropa que comprende el derivado de la reivindicación 2.

RESUMEN DE LA REVELACIÓN

Se revelan composiciones de ésteres grasos alcoxilados. En un aspecto, las composiciones comprenden un producto de la reacción de un ácido C_{10} - C_{17} monoinsaturado derivado de la metátesis, ácido octadeceno-1,18-dioico o sus derivados estéricos con uno o más óxidos de alquileo en presencia de un catalizador de inserción para dar un éster graso alcoxilado. En otro aspecto, el ácido C_{10} - C_{17} monoinsaturado derivado de la metátesis, ácido octadeceno-1,18-dioico o su derivado estérico se hace reaccionar con un éter glicólico o un éter glicólico alcoxilado, opcionalmente en presencia de un catalizador de esterificación o transesterificación, para dar un éster graso alcoxilado. Todavía en otro aspecto, el ácido C_{10} - C_{17} monoinsaturado derivado de la metátesis o ácido octadeceno-1,18-dioico se hace reaccionar con uno o más óxidos de alquileo para dar un ácido graso alcoxilado, seguido de la eterificación del ácido graso alcoxilado. También se revelan derivados obtenidos por sulfonatación o sulfitación de los ésteres grasos alcoxilados. Los ésteres grasos alcoxilados y sus derivados son valiosos para una amplia gama de usos finales, incluidos limpiadores, tratamiento de textiles, acondicionamiento del cabello, cuidado personal (productos líquidos de limpieza, acondicionadores en barra, productos para el cuidado oral), composiciones antimicrobianas, usos agrícolas y aplicaciones en yacimientos petrolíferos.

46

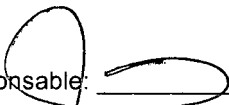
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 13 - 0049282
		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. 13-125499- -00000-0000

Fecha: 2013-05-22 12:50:22 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 46