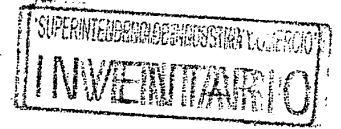




Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones



SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION



21. EXPEDIENTE No. _____

54. TÍTULO AMIDAS GRASAS Y SUS DERIVADOS OBTENIDOS DE LA METÁTESIS DE ACEITES
NATURALES

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE STEPAN COMPANY

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

74. APODERADO LUIS FELIPE CASTILLO GIBSONE

22. BOGOTÁ, D.C., 2013 22 MAYO 2013



No. 13-125485- -00000-0000

Fecha: 2013-05-22 12:44:33 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 8



DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL - PCT

1	TIPO SE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☒ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
Solicitud Internacional No.		PCT/ US2011/057597	Fecha 25/10/2011
Publicación Internacional No.		WO 2012/061094 A1	Fecha 10/05/2012
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)		
AMIDAS GRASAS Y SUS DERIVADOS OBTENIDOS DE LA METÁTESIS DE ACEITES NATURALES			
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)		
A01N 37/00			
5	SOLICITANTE (S)	☐ Esta persona también es inventor.	Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria
STEPAN COMPANY		IDENTIFICACIÓN	TIPO
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCIÓN		22 W. Frontage Road	No. TELÉFONO
CIUDAD		Northfield, Estado de Illinois, E.U.A.	CORREO ELECTRÓNICO
PAIS		NACIONALIDAD O LUGAR DE CONSTITUCIÓN	
7	INVENTOR (ES)		
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD
1	VER ANEXO		
2			
3			
4			
5			
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:			
8	DATOS INVENTOR (ES)		
PAIS 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 ELECTRÓNICO info@castillograu.c
PAIS		Colombia	No. RADICACIÓN O PORTOCOLO DE PODER

10

DECLARACIONES DE PRIORIDAD

☒ SI

☐ NO

(33)PAIS DE ORIGEN	CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO	(32) FECHA (AAAA/MM/DD)
1E.U.A.		61/406,556 -	25.10.2010 - 25.10.2010 -
2		61/406,570 -	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 NOTIFICACION 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.492822

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 ☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea
7 ☐ Arte final 12 x 12	☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004
8 ☒ Anexo formato digital	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., E.U.A.

ALONSO, Marcos; (US). 6060 N. Ridge Ave., # 4F, Chicago, IL. E.U.A.

BERNHARDT, Randal J.; (US). 39771 N. Wittenburg Drive, Antioch, IL., E.U.A.

BROWN, Aaron; (US). 2022 W. Estes, Chicago, IL., E.U.A.

BUCHEK, Kelly; (US). 2208 Seaver Lane, Hoffman Estates, IL., E.U.A.

GANGULY-MINK, Sangeeta; (US). 7095 N. Mendota Ave., Chicago, IL., E.U.A.

HOLLAND, Brian; (US). 625 Deerfield Rd. Apt. 203, Deerfield, IL., E.U.A.

LUEBKE, Gary; (US). 5701 N. Sheridan Road, Unit 24 M. Chicago, IL., E.U.A.

LUKA, Renee; (US). 1419 W. Touhy Ave., Park Ridge, IL., E.U.A.

MALEC, Andrew D.; (US). 532 W. Belmont Ave., #N2, Chicago, IL., E.U.A.

MASTERS, Ronald A.; (US). 2516 Wakegan Road, #348, Glenview, IL., E.U.A.

MURPHY, Dennis S.; (US). 1239 Deer Trail Lane, Libertyville, IL., E.U.A.

SHAPIRO, Irene; (US). 337 Fox Hill Drive, Buffalo Grove, IL., E.U.A.

SKELTON, Patti; (US). 866 Moon Bridge Road, Winder, GA., E.U.A.

SOOK, Brian; (US). 1976 Alcovy Trace Way, Lawrenceville, GA., E.U.A.

TERRY, Michael R.; (US). 916 Charles Avenue, Gurnee, IL., E.U.A.

WALLACE, Gregory; (US). 3122 W. Carmen Ave., Chicago, IL., E.U.A.

WHITLOCK, Laura Lee; (US). 1610 LANCELOT Ave., highland Park, IL., E.U.A.

WIESTER, Michael; (US). 2052 W. Summerdale Ave., Apt. 2B, Chicago, IL., E.U.A.

WOLFE, Patrick, Shane; (US). 145 N. Clark Drive, Palatine, IL., E.U.A.

TITIEVSKY, Lena; (US) 7061 N. Kedzie Ave., Unit 204, Chicago, IL., E.U.A.

STATE OF ILLINOIS

SECRETARY OF STATE

COUNTRY OF DESTINATION: COLOMBIA

APOSTILLE

Convention de La Haye du 5 Octobre 1961

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

Certified

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

10. Signature:

Jesse White

JESSE WHITE
SECRETARY OF STATE
STATE OF ILLINOIS



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

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

63

**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.

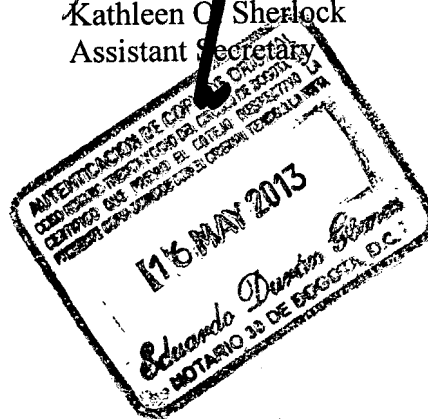
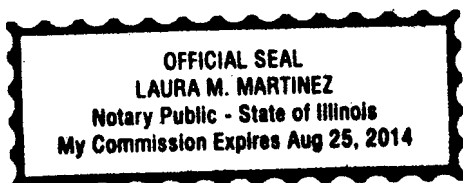
Witness my hand and corporate seal of Stepan Company this 31st day of October, 2011.

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, to 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

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

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 13 - 0049284
		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. 13-125485- -00000-0000
Fecha: 2013-05-22 12:44:33 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 8



PLANILLA DE RADICACIÓN - DIGITALIZACIÓN DIARIA
RELACIÓN DE ANEXOS

Dependencia:

2020

Fecha: 2013 / 05 / 22
AAAA MM DD

Recorrido:

Tipo de Radicación: Entrada: ☒ Salida: ☐ Traslado: ☐ Convenio: ☐

Radicador:

Planilla:

ID	No. Radicación	Consecutivo	Item
1	13-125485-0		
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			
11			
12			
13			
14			
15			
16			
17			

<i>Ítem</i>	<i>Unidad de Conservación</i>
1	Bolsa
2	Caja
3	Libro
4	Sobre
5	Tomo
6	Otro
<i>Ítem</i>	<i>Soporte Documental</i>
7	CD
8	Disquete
9	DVD
10	Folleto
11	Foto
12	Periódico
13	Plano
14	Publicación Periódica
15	USB
10	Otro

Observaciones:

Folio 8 en sobre manila

Pathy

AMIDAS GRASAS Y SUS DERIVADOS OBTENIDOS DE LA METÁTESIS DE ACEITES NATURALES

CAMPO DE LA INVENCION

La invención se relaciona con amidas grasas y composiciones derivadas que se originan de recursos renovables, particularmente aceites naturales y los productos de su metátesis.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Las amidas grasas son los productos de la reacción de ácidos grasos o ésteres (incluidos aceites y glicéridos) y una amina. La amina puede ser amoníaco o una amina primaria o secundaria (p.ej., dimetilamina, etanolamina, isopropanolamina o dietanolamina).

Otra clase importante de productos de amidas grasas son imidazolinas producidas haciendo reaccionar al ácido o éster graso con dietilentriamina (DETA), (2-aminoetil) etanolamina (AEEA) o similares. Las imidazolinas resultan particularmente interesantes porque se pueden cuaternizar para intensificar su hidrosolubilidad y ampliar su campo de aplicación. Las amidas grasas, incluidas las imidazolinas y sus quats, encuentran utilidad en una amplia gama de aplicaciones finales, incluidos suavizantes de textiles (ver la patente estadounidense No. 7.304.026 y solicitud de publicación de patente estadounidense No. 2007/0054835), cuidado del cabello (patentes estadounidenses Nos. 3.642.977 y 6.306.805 y la solicitud de publicación de patente estadounidense No. 2006/0128601), detergentes (patentes estadounidenses Nos. 3.696.043; 3.759.847; y 6.057.283), jabones para manos (Patente estadounidense No. 4.668.422), adyuvantes agrícolas (Patente estadounidense 20 No. 5.622.911 y solicitud de publicación de patente estadounidense No. 2011/0124505) y monómeros funcionalizados (Solicitud de patente estadounidense No. 2009/0143527).

Los ácidos grasos o ésteres que se usan para hacer amidas grasas se suelen obtener por hidrólisis o transesterificación de triglicéridos, los cuales típicamente son grasas animales o vegetales. Por consiguiente, la porción grasa del ácido o éster casi siempre tendrá 6.22 carbonos con una mezcla de cadenas saturadas e internamente insaturadas. Dependiendo de la fuente, el ácido o éster graso suele tener una preponderancia de 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 mono-insaturado), linoleico (C18 di-insaturado) y α -linolénico (C18 tri-insaturado). La insaturación en estos ácidos tiene de forma predominante o exclusiva una configuración cis-.

Recientes mejoras en los catalizadores de metátesis (ver J.C. Mol, Green Chem. 4 (2002) 5) ofrecen la oportunidad de generar menor longitud de cadena, materias primas monoinsaturadas, las cuales son valiosas para hacer detergentes y surfactantes, a partir de aceites naturales ricos en C16 a C22 como el aceite de soya o el aceite de palma. El aceite de soya y el aceite de palma pueden ser más económicos que, por ejemplo, el aceite de coco, que es una materia prima tradicional para hacer detergentes. Como lo

explica el Profesor Mol, la metátesis se basa en la conversión de olefinas en nuevos productos por ruptura y reformación de 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 isomeriza efectivamente 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 los ésteres grasos insaturados con olefinas genera nuevas olefinas y nuevos ésteres insaturados que pueden tener menor longitud de cadena y que de otro modo pueden ser difíciles de obtener. 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-undecenos, ácido 9-decenoico y ácido 9-undecenoico. A pesar de la disponibilidad (de la metátesis cruzada de aceites naturales y olefinas) de ésteres grasos insaturados que tienen menor longitud de cadena y/o configuración predominantemente trans- de la insaturación, las amidas grasas y sus derivados hechos de estas materias primas parecen ser desconocidas. Más aún, las amidas grasas y sus derivados no se han hecho a partir de los C_{18} diésteres insaturados que se pueden obtener fácilmente por la autometátesis de un aceite natural.

En resumen, las fuentes tradicionales de ácidos y ésteres grasos que se usan para hacer amidas grasas y sus derivados por lo general tienen de predominio (o de forma exclusiva) isómeros cis- y carecen relativamente de porciones insaturadas de cadena corta (p.ej. C_{10} o C_{12}). 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). Las nuevas amidas grasas C_{18} bifuncionales y sus derivados también están potencialmente disponibles a partir de autometátesis de aceite o ácido o éster C_{10} 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 INVENCION

En un aspecto, la invención se relaciona con composiciones de amidas grasas. Las amidas 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 amoníaco o una amina primaria o secundaria. La invención incluye derivados obtenidos por uno o más de entre reducción, cuaternización, sulfonatación, alcoxilación, sulfatación y sulfitación de la amida grasa. En aspectos particulares, el reactante de la amina es dietilentriamina o (2-aminoetil)-etanolamina, la cual proporciona amidas o ésteres de imidazolina, respectivamente. En un aspecto, el derivado estérico del ácido C₁₀-C₁₇ monoinsaturado o ácido octadeceno-1,18-dioico es un éster alquílico bajo. En otros aspectos, el derivado estérico es un triglicérido modificado obtenido por la autometátesis de un aceite natural o un triglicérido insaturado hecho por metátesis cruzada de un aceite natural con una olefina. Las amidas grasas 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 INVENCION

En un aspecto, la invención se relaciona con composiciones de amidas grasas que comprenden los productos de la reacción de un ácido C₁₀-C₁₇ monoinsaturado derivado de la metátesis, ácido octadeceno-1,18-dioico o sus derivados estéricos con amoníaco o una amina primaria o secundaria.

El ácido C₁₀-C₁₇ monoinsaturado, ácido octadeceno-1,18-dioico o sus derivados estéricos 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. Sin embargo, 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 los aceites naturales con olefinas, de preferencia α -olefinas y particularmente etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y similares. La autometátesis del aceite natural o un precursor C₁₀ ácido o éster (p.ej., 9-decenoato de metilo) proporciona el diácido o diéster C₁₈ en producción óptima cuando este es el producto deseado.

De preferencia, por lo menos una porción del ácido C₁₀-C₁₇ monoinsaturado tiene insaturación " Δ 9", es decir, el doble enlace carbono-carbono en el ácido C₁₀-C₁₇ se encuentra en la posición 9 con respecto al carbonilo del ácido. En otras palabras, de preferencia hay siete carbonos entre el grupo carbonilo del ácido y el grupo olefina en C₉ y C₁₀. En el caso de los ácidos C₁₁ a C₁₇, una cadena de alquilo de 1 a 7 carbonos, respectivamente se enlaza al C₁₀. De preferencia, la insaturación es de por lo menos 1 mol% trans- Δ 9, más de preferencia por lo menos 25 mol% trans- Δ 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 las amidas grasas derivadas de la metátesis y sus derivados de la invención, la persona medianamente versada 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 isómeros cis- y trans- generados. Por ejemplo, calentar un producto de la metátesis en presencia de un catalizador de metátesis inactivado podría permitirle a la persona medianamente versada inducir la migración del doble enlace para dar una menor proporción de producto que tiene geometría trans- $\Delta 9$.

Una elevada proporción de contenido del isómero trans- (con respecto a la configuración usual de todo cis- del ácido o éster monoinsaturado natural) imparte diferentes propiedades físicas a las composiciones de amidas grasas hechas con ellas, incluidas, por ejemplo, forma física modificada, intervalo de fusión, compactabilidad y otras propiedades importantes.

Estas diferencias deberían permitir a los formuladores que usan amidas grasas mayor latitud o número de opciones cuando usan las amidas grasas o sus derivados 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 la autometátesis del aceite natural van seguidas de 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 y uno o más co-productos de éster de

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

Los aceites naturales adecuados para usar como materia prima para generar el ácido C₁₀-C₁₇ 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, 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 prefiere particularmente a 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 natural es parcialmente hidrogenado, el lugar de la insaturación puede migrar hacia diversas posiciones en la espina dorsal del hidrocarburo del grupo funcional éster graso. A causa de esta tendencia, cuando el aceite natural modificado se somete a autometátesis o se somete a metátesis cruzada con la olefina, los productos de la reacción tendrán una distribución diferente y por lo general más amplia que la mezcla de productos generada a partir de un aceite natural no modificado. Sin embargo, los productos generados a partir del aceite natural modificado se convierten de modo parecido en las composiciones de amidas grasas de la invención.

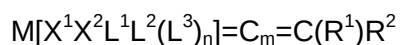
Una alternativa al uso de un aceite natural como materia prima para generar el ácido C₁₀-C₁₇ monoinsaturado, ácido octadeceno-1,18-dioico o sus derivados estéricos a partir de la autometátesis o la metátesis cruzada con olefinas es un ácido graso monoinsaturado obtenido por la hidrólisis de un aceite 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 resultan los ésteres grasos poliinsaturados, ácidos y sales de carboxilato. Las sales pueden incluir un metal alcalino (p.ej., Li, Na o K); un metal alcalino térreo (p.ej., Mg o Ca); un metal del Grupo 13-15 5 (p.ej., B, Al, Sn, Pb o Sb) o un metal de transición, lantánido o actínido. Otras composiciones de inicio apropiadas se describen en las pp. 7-17 de la solicitud del PCT WO 2008/048522, cuyo contenido se incorpora a la presente mediante referencia.

El otro reactante en la reacción de metátesis cruzada es una olefina. Las olefinas adecuadas son olefinas internas o α -olefinas que tienen uno o más dobles enlaces carbono-carbono. Se pueden usar mezclas de olefinas. De preferencia, la olefina es una α -olefina C_2 - C_{10} monoinsaturada, más de preferencia una α -olefina C_2 - C_8 monoinsaturada. Las olefinas preferidas también incluyen C_4 - C_9 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., $WOCl_4$ o WCl_6) con un co-catalizador de alquilación (p.ej., Me_4Sn). 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

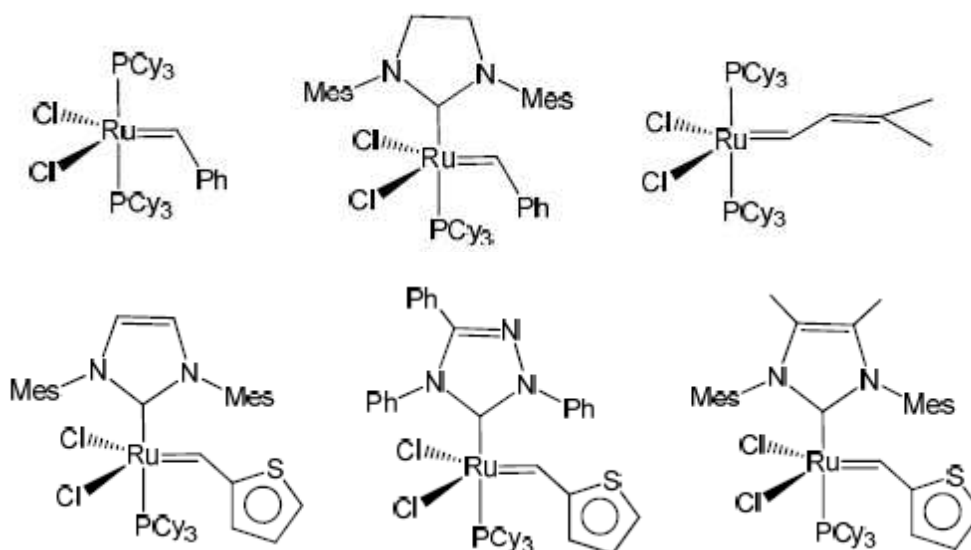
catalizadores de Grubbs apropiados de segunda generación también aparecen en la publicación '086.

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. Así las cosas, L^2 y L^3 son piridina, pirimidina, pirrol, quinolina, tiofeno o similares.

Todavía en otra clase de catalizadores de alquilideno adecuados se usa un par de sustituyentes para formar un ligando bi- o tridentado, como un bifosfino, dialcóxido o dicetonato de alquilo.

Los catalizadores de Grubbs-Hoveyda son un subconjunto de este tipo de catalizadores en el cual L^2 y R^2 están vinculados. Típicamente, un oxígeno o nitrógeno neutro coordina al metal a la vez que está también enlazado a un carbono que es α -, β - o γ - con respecto al carbono del carbeno para dar el ligando bidentado. Algunos ejemplos de catalizadores de Grubbs-Hoveyda apropiados aparecen en la publicación '086.

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



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.

Si se desea conocer algunos ejemplos adicionales de catalizadores apropiados para autometátesis o metátesis cruzada, se puede ver la patente estadounidense No. 4.545.941, cuyas enseñanzas y las referencias que allí se citan se incorporan a la presente mediante referencia.

Las amidas grasas se obtienen haciendo reaccionar un ácido C_{10} - C_{17} monoinsaturado derivado de la metátesis, ácido octadeceno-1,18-dioico o sus derivados estéricos con amoníaco o una amina primaria o secundaria.

En un aspecto, el derivado estérico es 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 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 mezclas inventivas de amidas grasas o se pueden purificar para aislar ésteres de alquilo particulares antes de hacer las amidas grasas.

En otro aspecto, el derivado estérico que se va a hacer reaccionar con el amoníaco o amina primaria o secundaria es el triglicérido derivado de la metátesis que se describió en el párrafo precedente. En vez del de transesterificar el triglicérido derivado de la metátesis con un alcohol bajo para generar ésteres de alquilo bajos como los descritos arriba, el triglicérido derivado de la metátesis, después de la separación de la olefina, se hace reaccionar directamente con amoníaco o una amina primaria o secundaria para hacer una mezcla inventiva de aminas grasas.

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 y los ésteres de glicerilo que se describieron arriba.

Las aminas primarias o secundarias adecuadas tienen uno o dos hidrógenos enlazados al grupo amino. Los grupos restantes típicamente son grupos alquilo o alquilo sustituidos, de preferencia C_1 - C_{10} alquilo, más de preferencia C_1 - C_4 alquilo. Así pues, las aminas primarias o secundarias adecuadas incluyen etilamina, isopropilamina, N,N-dimetilamina, N,N-dietilamina, N,N-diisopropilamina y similares. En una clase preferida de aminas primarias y secundarias, un átomo de N o de O está enlazado a un carbono que es beta o gamma al átomo de N de la amina. En algunas aminas primarias o secundarias preferidas, el nitrógeno se enlaza a un grupo C_1 - C_{10} alquilo, de preferencia un grupo C_1 - C_4 alquilo y un grupo hidroxialquilo que tiene de 2 a 4 carbonos. En otras aminas primarias o secundarias preferidas, el nitrógeno se enlaza a un hidrógeno y dos grupos hidroxialquilo que tienen de 2 a 4 carbonos cada uno. Las alcanolaminas, que tienen un átomo de oxígeno beta al nitrógeno de la amina, son particularmente preferidas. Las alcanolaminas adecuadas son bien conocidas y están comercialmente disponibles en BASF, Dow Chemical y otros proveedores. Incluyen, por ejemplo, etanolamina, propanolamina, isopropanolamina, dietanolamina, N-metiletanolamina, N-metilisopropanolamina, N-etiletanolamina y similares y mezclas de los mismos. Las alcanolaminas particularmente preferidas son etanolamina, dietanolamina y N-metiletanolamina, que son económicas y fácilmente disponibles.

Las aminas primarias y secundarias adecuadas incluyen derivados alcoxilados de los compuestos que se describieron arriba. Así pues, por ejemplo, la amina que se usa para hacer la amida grasa puede ser poliéter terminado en amina que comprende de 0,1 a 20 moles de óxido de etileno u óxido de propileno por mol de grupo $-OH$ en la alcanolamina.

La amina primaria o secundaria ventajosamente es dietilentriamina (DETA), (2-aminoetil) etanolamina (AEEA) o un derivado alcoxilado de la misma. DETA y AEEA pueden reaccionar con dos equivalentes de un ácido C_{10} - C_{17} monoinsaturado, ácido octadeceno 1,18-dioico o sus derivados estéricos para dar una amida o éster de imidazolina, respectivamente, que tienen un nitrógeno terciario disponible para cuaternización.

Las amidas grasas se hacen usando un proceso bien conocido que proporciona una mezcla única de productos a causa de la mezcla poco convencional de inicio de derivados ácidos o estéricos (incluidos ésteres de alquilo bajos o triglicéridos). Los reactantes típicamente se calientan bajo condiciones efectivas para convertir el ácido o éster de inicio en una amida. No se requiere catalizador, pero un catalizador básico como un alcóxido se incluye opcionalmente. La temperatura de reacción cae típicamente dentro del intervalo de $40^{\circ}C$ a $300^{\circ}C$, de preferencia de $50^{\circ}C$ a $250^{\circ}C$ y más de preferencia de $50^{\circ}C$ a $200^{\circ}C$. La mezcla de reacción se calienta hasta cuando el éster, ácido o triglicérido de inicio se ha consumido en grado sustancial. El producto de amida puede ser purificado por destilación, lavado con agua u otro medio normal si se desea.

Como alternativa, el producto se usa "tal cual" y se convierte en otros derivados.

Cuando las imidazolinas son el objetivo, las temperaturas de reacción tienden a ser más altas, se sigue un proceso de dos etapas y se usa un catalizador ácido para promover la ciclización. El éster de inicio por lo común se calienta con un catalizador de amina terciaria (p.ej., DABCO, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano) y DETA o AEEA a $80^{\circ}C$ a $250^{\circ}C$. Se añade más DETA o AEEA al reactor según necesidad. Cuando la reacción inicial está completa (como suele indicarse porque no hay más destilado de un alcohol), se añade un catalizador ácido como ácido p-toluenosulfónico y la mezcla se calienta a temperatura elevada (p.ej., $150^{\circ}C$ a $300^{\circ}C$, de preferencia de $180^{\circ}C$ a $250^{\circ}C$) para efectuar el cierre deseado del anillo.

A continuación se dan procedimientos ejemplares.

Las cantidades relativas de amina primaria o secundaria y reactantes éster o ácido empleados dependen de la estequiometría deseada y se dejan a discreción de la persona medianamente versada en la técnica.

Cuando la amina primaria o secundaria es etanolamina, dietanolamina, isopropanolamina o similares, se prefiere usar un mol de derivado ácido o estérico C_{10} o C_{12} por mol de amina. Cuando se usan DETA o AEEA se prefiere usar dos moles de derivado ácido o estérico C_{10} a C_{17} por mol de DETA o AEEA para permitir producción de una imidazolina. Los ejemplos que se presentan a continuación ilustran la variedad de posibles amidas grasas disponibles de un diácido o diéster C_{18} . En general, la razón molar de grupos amino en la amina primaria o secundaria a grupos ácido o éster disponibles se

encuentra dentro del intervalo de 0,1:1 a 3:1, de preferencia de 0,5:1 a 3:1 y más de preferencia de 1:1 a 3:1.

Algunas amidas tienen la fórmula:



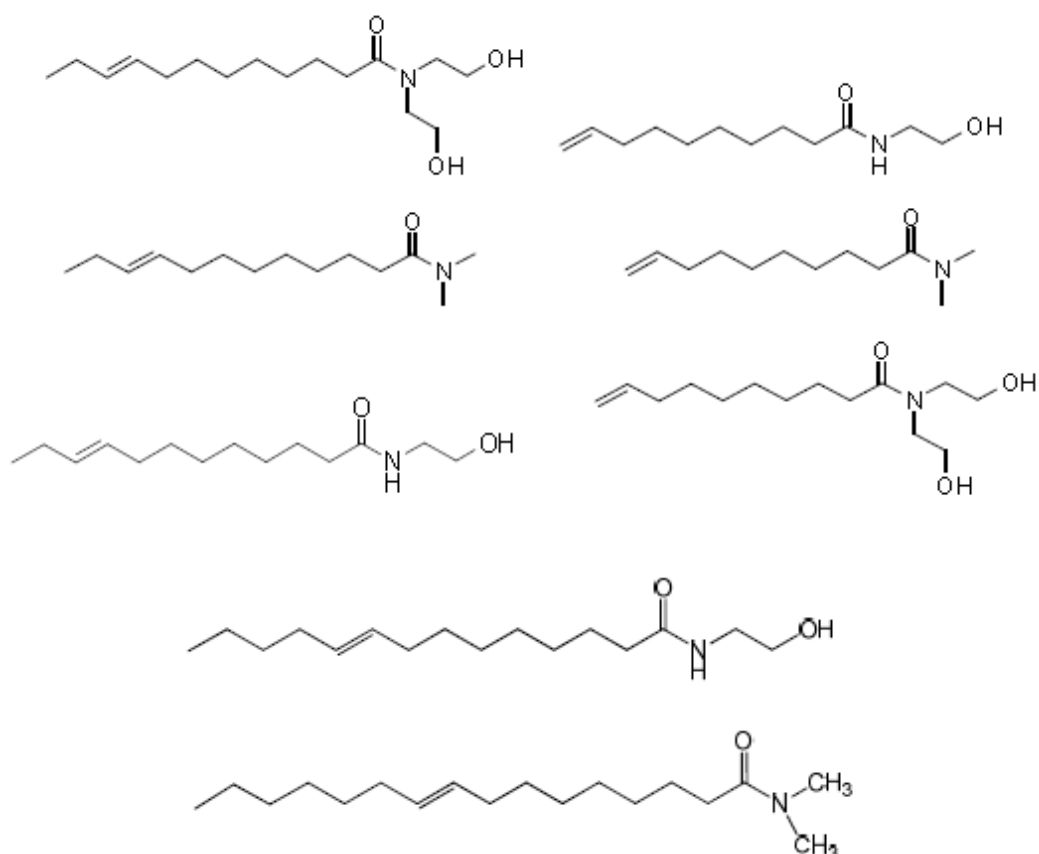
donde R^1 es $R^4-C_9H_{16}-$ o $R^5O_2C-C_{16}H_{30}-$; R^4 es hidrógeno o C_1-C_7 alquilo; R^5 es alquilo sustituido o no sustituido, arilo, alqueno, oxialqueno, polioxialqueno, éster de glicerilo o un catión mono o divalente; y cada uno de R^2 y R^3 es independientemente H, C_1-C_6 alquilo o $-CH_2CH_2OR^6$ donde R^6 es H o C_1-C_6 alquilo. De preferencia, R^1 es $R^4CH=CH-(CH_2)_7$ o $R^5O_2C-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-$.

Nota general con respecto a las estructuras químicas:

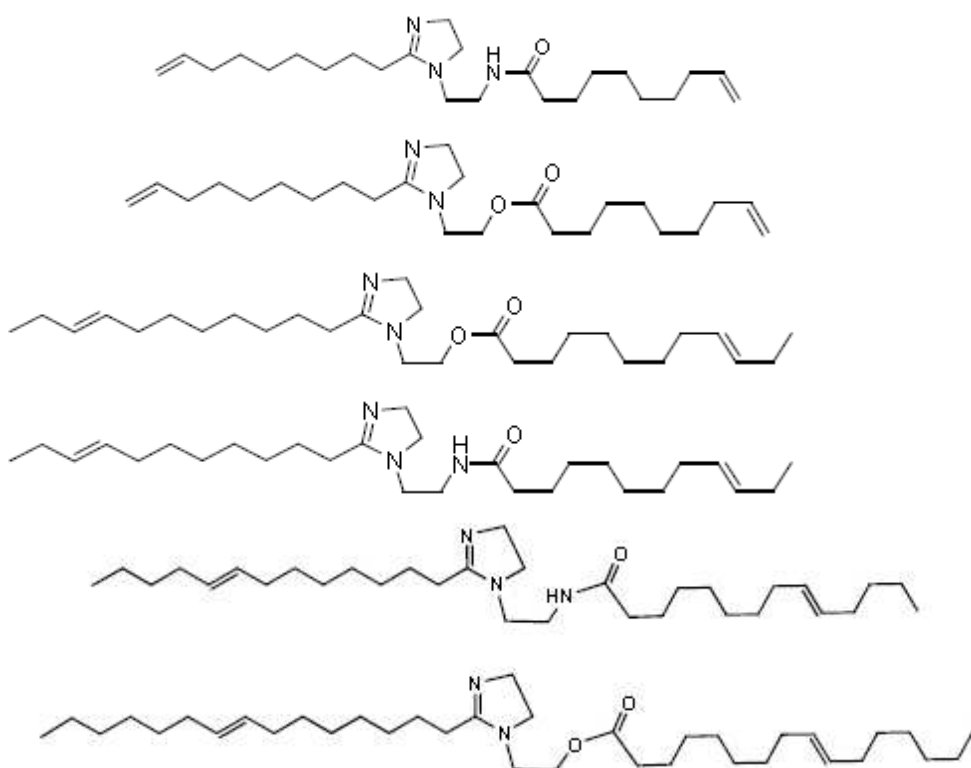
Como reconocerá la persona medianamente versada en la materia técnica correspondiente, los productos hechos de conformidad con la invención suelen ser mezclas de isómeros cis- y trans-. Excepto si se indica otra cosa, todas las representaciones estructurales que aquí se dan muestran solamente un isómero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

La persona medianamente versada entenderá que esta convención se usa solamente por conveniencia y que se entiende una mezcla de isómeros cis- y trans- a menos que el contexto dicte otra cosa. Las series de productos "C₁₈-" que aparecen en los siguientes ejemplos, por ejemplo, nominalmente son 100% isómeros trans- en tanto que las series "Mix-" nominalmente son mezclas 80:20 de isómeros trans-/cis-. Las estructuras que se muestran a menudo se refieren a un producto principal que puede estar acompañado de una proporción menor de otros componentes o isómeros posicionales. Por ejemplo, los productos de la reacción de los 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 san 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 normalmente, pero la persona medianamente versada los entiende gracias al contexto.

Algunos ejemplos específicos de amidas grasas basadas en C₁₀, C₁₂, C₁₄ y C₁₆ aparecen a continuación:



Algunos ejemplos específicos de imidazolininas basadas en C₁₀, C₁₂, C₁₄ y C₁₆:

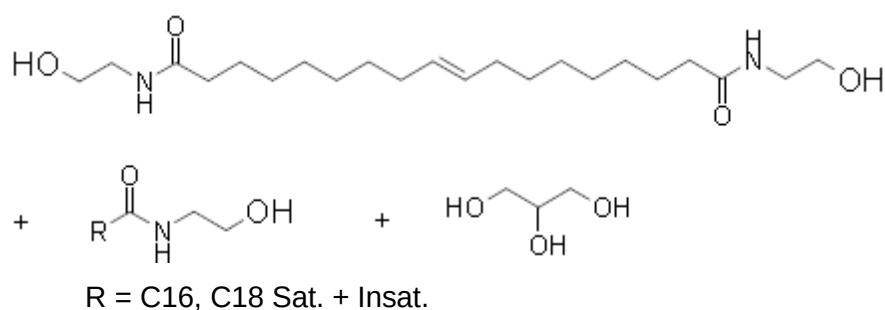


Los productos de la mezcla de amidas grasas pueden ser complejos cuando el derivado estérico que reaccionó con la amina primaria o secundaria es un triglicérido modificado obtenido por la autometátesis de un aceite natural y separación para extraer olefinas (ver, p.ej., los productos MTG y PMTG que se describen más adelante) o un triglicérido insaturado hecho por metátesis cruzada de un aceite natural y una olefina y separación para extraer olefinas (ver, p.ej., los productos UTG y PUTG que se describen más adelante). Como resulta evidente de los esquemas de reacción, los productos MTG y

PMTG incluyen una diamida C_{18} insaturada como componente principal, en tanto que los productos UTG y PUTG incluyen un componente de amida insaturada C_{10} y uno o más componentes de amida insaturada C_{11} a C_{17} . (Por ejemplo, con 1-buteno como reactante de metátesis cruzada, como se ilustra, resulta un componente de amida C_{12} insaturada). Otros componentes de la mezcla de productos son glicerina y amidas grasas saturadas o insaturadas derivadas de la amina primaria o secundaria.

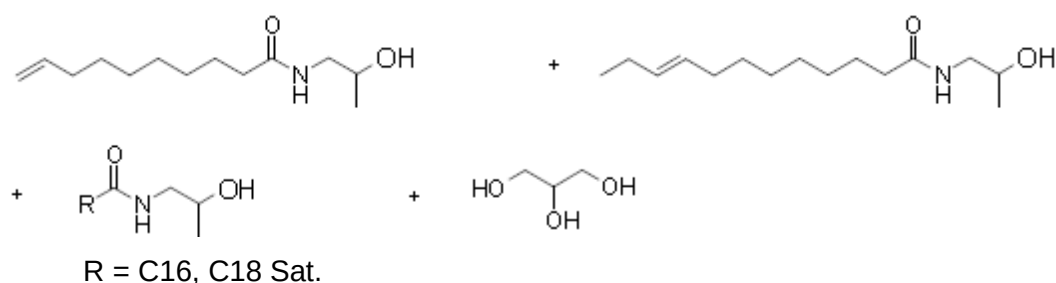
A pesar de la complejidad, la purificación para aislar una especie en particular suele no ser ni económica ni deseable para un buen desempeño.

Así las cosas, en un aspecto, la amida grasa se produce haciendo reaccionar amoníaco o una amina primaria o secundaria con un triglicérido modificado obtenido por la autometátesis de un aceite natural. La autometátesis del aceite natural proporciona una mezcla de olefinas y un triglicérido modificado que es enriquecido en un componente diéster C_{18} insaturado junto con diésteres C_{16} - C_{18} saturados. Las olefinas son decapadas, usualmente con calor y presión reducida. Cuando el producto de la autometátesis se hace reaccionar directamente con el amoníaco o amina primaria o secundaria, resulta una mezcla compleja en la cual los grupos amino del amoníaco o las aminas primarias o secundarias desplazan de forma parcial o completa la glicerina de los ésteres de glicerilo para formar funcionalidades de amida. Los productos representativos de amidas grasas que aparecen a continuación se obtienen haciendo reaccionar una amina primaria o secundaria con MTG-0 (triglicérido modificado a partir de aceite de soya) o PMTG-0 (triglicérido modificado a partir de aceite de palma). Un ejemplo es MTG-17, un producto de la reacción de MTG-0 y etanolamina:



En otro aspecto, la amida grasa se produce haciendo reaccionar amoníaco o una amina primaria o secundaria con un triglicérido insaturado obtenido por la metátesis cruzada de un aceite natural con una olefina. La metátesis cruzada del aceite natural y la olefina proporciona una mezcla de olefinas y un triglicérido insaturado que es rico en ésteres C_{10} y C_{12} insaturados así como en ésteres C_{16} y C_{18} saturados. Las olefinas son decapadas, usualmente con calor y presión reducida. Cuando el producto de la metátesis cruzada se hace reaccionar con el amoníaco o la amina primaria o secundaria, resulta una mezcla compleja en la cual los grupos amino del amoníaco o amina primaria o secundaria desplazan de forma parcial o completa la glicerina de los ésteres de glicerilo para formar funcionalidades de amida. Los productos representativos de amidas grasas que aparecen a continuación se obtienen haciendo reaccionar una amina primaria o secundaria con UTG-0 (triglicérido insaturado de la metátesis cruzada de aceite de soya y 1-buteno) o PUTG-0 (triglicérido insaturado de la metátesis cruzada de aceite de palma

con 1-buteno). Un ejemplo es la reacción de PUTG-0 con isopropanolamina para hacer el producto de mida MIPA, PUTG-17:

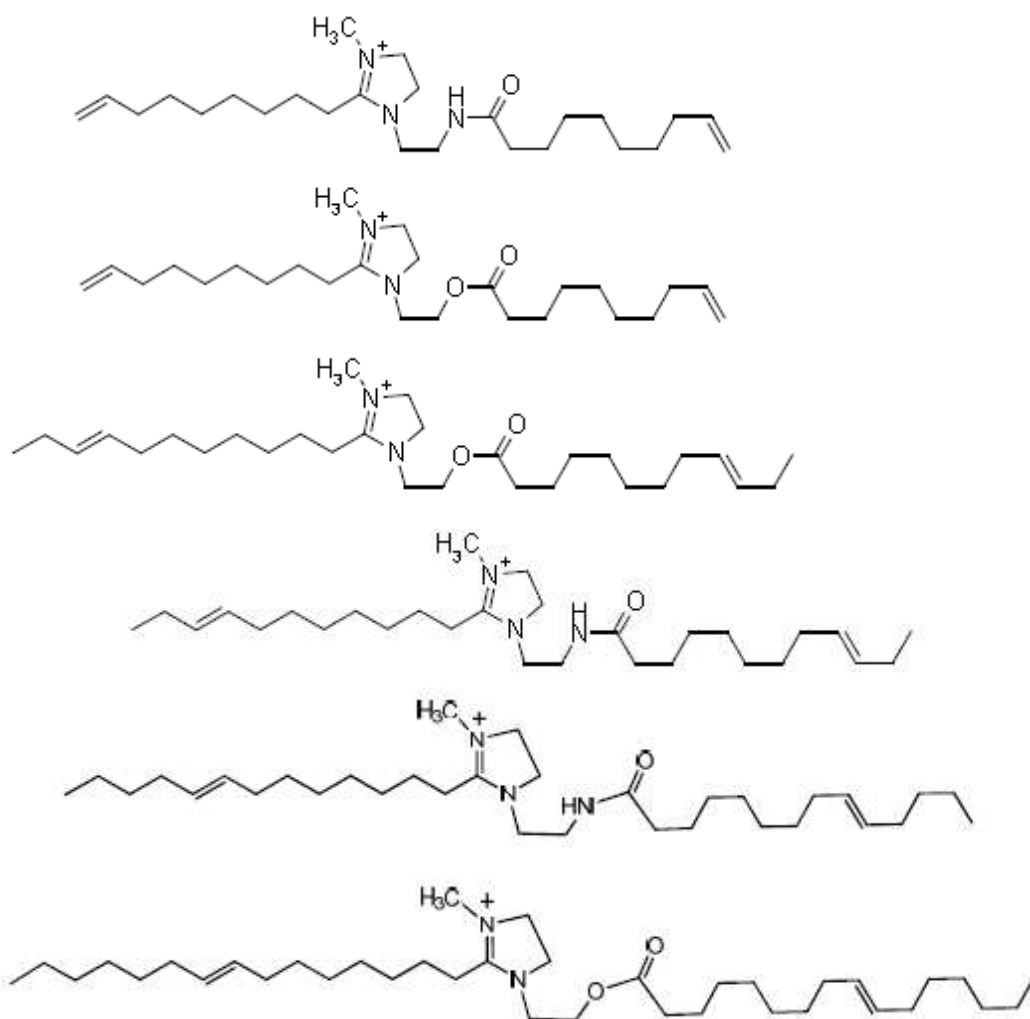


La reacción para formar las amidas grasas a partir de ésteres de alquilo bajos pueden llevarse a cabo bajo un rocío de nitrógeno o al vacío para extraer el alcohol liberado. Cuando los ésteres glicéridos son reactantes, la glicerina liberada no tiene que ser removida del producto. Se considera que la reacción está completa cuando el contenido residual de glicéridos del producto alcanza el nivel deseado.

La invención incluye derivados obtenidos por uno o más de entre reducción, cuaternización, sulfonatación, alcoxilación, sulfatación y sulfitación de los productos de amidas grasas.

Los métodos para la cuaternización de las amina terciarias son bien conocidos del estado de la técnica. La cuaternización de las imidazolininas se logra calentándolas con un agente de cuaternización como un hálido de alquilo o sulfato de dialquilo. Algunos ejemplos específicos incluyen sulfato de dimetilo, cloruro de metilo, epiclorhidrina, cloruro de bencilo, cloroacetatos de metales alcalinos y similares. El sulfato de dimetilo es particularmente preferido. La reacción por lo general se lleva a cabo a una temperatura dentro del intervalo de 30°C a 150°C, de preferencia de 65°C a 100°C o más de preferencia de 80°C a 90°C. La cantidad de agente de cuaternización empleado es típicamente 0,8 a 1,2 equivalentes molares con base en el contenido de nitrógeno terciario. La reacción se considera completa cuando el valor de amina libre se encuentra en el intervalo deseado determinado por titulación de ácido perclórico u otro método analítico adecuado. Los métodos adecuados para la cuaternización de las imidazolininas se revelan en las patentes estadounidenses Nos. 5.750.492; 5.783.534; 5.939.059; y 6.004.913, cuyas enseñanzas se incorporan a la presente mediante referencia.

Ejemplos de imidazolininas cuaternizadas adecuadas basadas en C₁₀, C₁₂, C₁₄ y C₁₆:



Las amidas grasas y amidas grasas cuaternizadas tienen insaturación que puede ser sulfonada 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 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 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.

Cuando la amida grasa tiene funcionalidad de hidroxilo, también puede ser alcoxilada, sulfatada o ambos usando técnicas bien conocidas. Por ejemplo, una amida grasa terminada en hidroxilo puede ser alcoxilada haciéndola reaccionar con óxido de etileno, óxido de propileno o una combinación de los mismos para producir un alcohol alcoxilado. Las alcoxilaciones suelen ser catalizadas por una base (p.ej., KOH), pero también se pueden usar otros catalizadores como complejos dobles de cianuros metálicos (ver la patente estadounidense No. 5.482.908). Las unidades de oxialquileo pueden incorporarse al azar o en bloques. La amida grasa con funcionalidad de hidroxilo puede ser sulfatada, con o sin alcoxilación previa y neutralizada para dar un sulfato de alcohol de acuerdo con métodos conocidos (ver, p.ej., la patente estadounidense No. 3.544.613, cuyas enseñanzas se incorporan a la presente mediante referencia).

Las amidas grasas y sus derivados reducidos, cuaternizados, sulfonatados, alcoxilados, sulfatados y 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.

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

Se prepara una solución de tolueno de [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinolideno]-diclororrutenio(3-metil-2-butenilideno)(triciclohexilfosfino) (C827, Materia) en un recipiente de presión de Fischer-Porter disolviendo 130 mg de catalizador en 30 g de tolueno (10 mol ppm por mol de enlace de olefina de SBO). La mezcla catalizadora se añade al reactor a través del tubo de inmersión del reactor presurizando el espacio de cabeza en el interior del recipiente de Fischer-Porter con argón a 344,7-413,7 MPa. El recipiente de Fischer-Porter y tubo de inmersión se enjuagan con tolueno adicional (30 g). La mezcla de reacción se agita durante 2,0 h a 60°C y luego se deja enfriar hasta temperatura ambiente mientras que se desfogan los gases del espacio de cabeza.

Después de que se libera la presión, la mezcla de reacción se transfiere a un balón de destilación que contiene arcilla blanqueadora (arcilla Pure-Flo® B80 CG, producto de Oil-Dri Corporation of America, 2% p/p SBO, 58 g) y una barra magnética de agitación. La mezcla de reacción se agita a 85°C bajo argón. Después de 2 h, durante las cuales se permite desfogar el remanente de 1-buteno, la mezcla de reacción se enfría a 40°C y se filtra a través de una frita de vidrio. Una alícuota de la mezcla de producto se transesterifica con 1% p/p NaOMe en metanol a 60°C. Por cromatografía de gas (CG), contiene: 9-decenoato de metilo (22% en peso), 9-dodecenoato de metilo (16% en peso), 9-octadecenodioato de dimetilo (3% en peso) y 9-octadecenoato de metilo (3% en peso).

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

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

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

Ejemplo 1D. El procedimiento del Ejemplo 1A por lo general va seguido de 5 2,2 kg de SBO y 3 moles de 1-buteno/SBO doble enlace. Además, el tolueno que se usa para transferir el catalizador (60 g) se reemplaza con SBO. Una alícuota de la mezcla de producto se transesterifica con metóxido de sodio en metanol como se describió arriba. Los productos (por CG) son: 9-decenoato de metilo (25% en peso), 9-dodecenoato de metilo (18% en peso), 9-octadecenodioato de dimetilo (3% en peso) y 9-octadecenoato de metilo (1% en peso).

Ejemplo 1E. Separación de olefinas de triglicérido modificado. Un balón de destilación de 12 L equipado con una barra magnética de agitación, manto de calentamiento y controlador de temperatura se carga con los productos de la reacción combinados de los Ejemplos 1A-1D (8,42 kg). Un condensador de enfriamiento con una entrada de vacío se conecta a la parte media del cuello del balón y un matraz receptor se conecta al condensador. Los hidrocarburos volátiles (olefinas) se extraen del producto de la reacción por destilación al vacío. Temperatura de la marmita: 22°C-130°C; temperatura del cabezal de destilación: 19°C-70°C; presión: 266-21,28 Pa. Después de extraer los hidrocarburos volátiles quedan 5,34 kg de residuo no volátil. Una alícuota de la mezcla del producto no volátil se transesterifica con metóxido de sodio en metanol como se describió

arriba. Los productos (por CG) son: 9-decenoato de metilo (32% en peso), 9-dodecenoato de metilo (23% en peso), 9-octadecenodioato de dimetilo (4% en peso) y 9-octadecenoato de metilo (5% en peso). Esta mezcla también se llama “UTG-0.” (Un producto análogo obtenido del aceite de palma se llama “PUTG-0.”)

Ejemplo 1F. Metanólisis de triglicérido modificado. Un balón de destilación de 12 L adaptado con una barra magnética de agitación, condensador, manto de calentamiento, sonda de temperatura y adaptador de gas se carga con metóxido de sodio en metanol (1% p/p, 4,0 L) y la mezcla de producto no volátil producida en el ejemplo 1E (5,34 kg). La mezcla resultante heterogénea de color amarillo pálido se agita a 60°C. Después de 1 h, la mezcla se vuelve homogénea y adquiere un color naranja (pH = 11). Después de 2 h de reacción, la mezcla se enfría a temperatura ambiente y se forman dos capas. La fase orgánica se lava con metanol en agua (50% v/v, 2 x 3 L), se separa y neutraliza mediante lavado con ácido acético glacial en metanol (1 mol HOAc/mol NaOMe) a pH = 6,5. Producido: 5,03 kg.

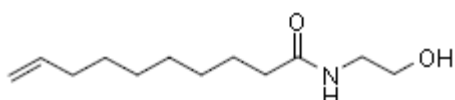
Ejemplo 1G. Aislamiento de materias primas de éster metílico. Un balón de destilación de 12 L adaptado con un agitador magnético, columna empacada y controlador de temperatura se carga con la mezcla de éster metílico producida en el ejemplo 1F (5,03 kg) y el balón se pone en un manto de calentamiento. La columna de vidrio es de 5 × 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

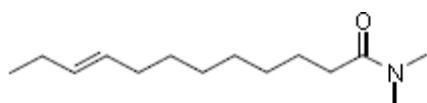
Síntesis de amidas:

C10-28: C10 MEA Amida



Un balón de destilación equipado con rocío de nitrógeno, par termoeléctrico, manto de calentamiento, agitador y trampa de Dean-Stark se carga con materia prima de éster metílico C10-0 (129,8 g, 0,703 moles) y monoetanolamina ("MEA," 43,8 g, 0,718 moles). La mezcla se calienta a 60°C. Se añade metóxido de sodio (2,22 mL de solución al 30% en peso en metanol, 0,012 moles) al balón y la reacción emite calor a ~80°C. La mezcla entonces se calienta a 100°C y se mantiene durante 2,5 h. El reactor se enfría a 90°C y la trampa de Dean-Stark se extrae. Se aplica vacío en incrementos hasta 20 mm Hg en el curso de 0,5 h. El vacío se mantiene a 20 mm Hg durante 0,5 h, luego en 1,4 mm Hg durante 1,0 h para extraer el metanol residual. La espectroscopia ^1H NMR indica que la conversión está razonablemente completa a juzgar fácilmente por la pérdida de la señal de éster metílico $\text{CH}_3\text{O}-$ a cerca de 3,6 ppm. El MEA libre, determinado por titulación, es de 0,61%.

C12-25: C12 DMA Amida



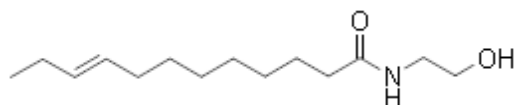
Un balón de destilación se carga con materia prima de éster metílico C12-0 (900,0 g, 4,22 moles) y el material se calienta a 60°C. El reactor se sella y se le aplica vacío durante 0,5 h para secar/desgasificar la materia prima. El reactor se vuelve a llenar con nitrógeno y entonces se añade metóxido de sodio (30 g de solución al 30% en metanol) con una jeringa. Se establece un vacío estático (-30" Hg) y entonces se añade dimetilamina ("DMA," 190,3 g, 4,22 moles) lentamente a través del tubo de inmersión sumergido. Cuando la presión se iguala, el reactor se abre a nitrógeno desde arriba y la temperatura se aumenta a 70°C durante 1,0 h. El reactor entonces se enfría a temperatura ambiente y se suspende la adición de DMA.

El calentamiento se reanuda a 80°C y se introduce DMA lentamente a través de rocío sub-superficial y se mantiene durante 2,0 h. La temperatura entonces se aumenta a 90°C y se mantiene durante 1,0 h. La espectroscopia ^1H NMR indica > 98% de conversión. La mezcla se enfría a 75°C y se le aplica vacío pleno para separar el metanol

y el exceso de DMA. El catalizador se extingue mediante la adición de ácido sulfúrico al 50% en agua (16,3 g) y la mezcla se agita vigorosamente durante 10 min. Se añade agua desionizada (200 mL) y todo el contenido se transfiere a un recipiente de drenaje inferior. Se extrae la capa acuosa. El lavado se repite con 300 mL y luego 150 mL de agua desionizada. Se añaden aproximadamente 50 mL de solución de NaCl al 20% y la mezcla se decanta durante la noche. La capa inferior se extrae y el producto se vuelve a transferir al reactor. El producto se calienta a 75°C y se le aplica vacío para extraer el agua residual. La amida se recupera por destilación al vacío a 120°C. La fracción de amida se pone bajo vacío pleno a 135°C hasta cuando el contenido de éster se encuentra por debajo de 1%.

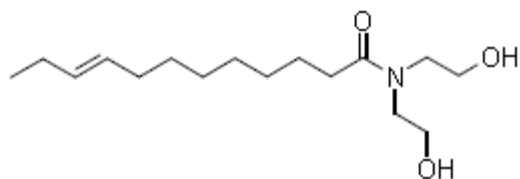
Contenido final de éster: 0,7%. Producido: 875 g (91,9%).

C12-30: C12 MEA Amida



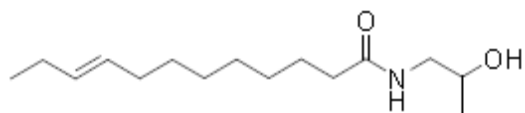
El procedimiento empleado para hacer C10-28 por lo general se sigue usando materia prima de éster metílico C12-0 (125,1g, 0,596 moles), monoetanolamina (37,2 g, 0,608 moles) y metóxido de sodio (2,14 mL de solución al 30% en peso en metanol, 0,011 moles). La espectroscopia ^1H NMR indica que la conversión está razonablemente completa. MEA libre: 0,71%.

C12-31: C12 DEA Amida



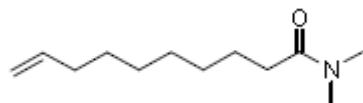
El procedimiento empleado para hacer C10-28 por lo general se sigue usando materia prima de éster metílico C12-0 (124,7 g, 0,587 moles), dietanolamina (62,9 g, 0,598 moles) y metóxido de sodio (2,14 mL de solución al 30% en peso en metanol, 0,011 moles). El tiempo de reacción se aumenta a 9,5 h a 100°C. La espectroscopia ^1H NMR indica que la conversión está razonablemente completa. DEA libre: 4,99%.

C12-38: C12 MIPA Amida



El procedimiento empleado para hacer C10-28 por lo general se sigue usando materia prima de éster metílico C12-0 (126,7 g, 0,604 moles), monoisopropanolamina (46,3 g, 0,616 moles) y metóxido de sodio (2,17 mL de solución al 30% en peso en metanol, 0,012 5 moles). La espectroscopia ^1H NMR indica que el producto tiene la estructura esperada. MIPA libre: 1,15%.

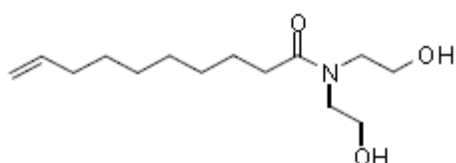
C10-25: C10 DMA Amida



Un balón de destilación se carga con materia prima de éster metílico C10-0 (235 g) y la mezcla se desgasifica con nitrógeno. Se añade metóxido de sodio (5 g de solución al 30% en metanol) con una jeringa y la mezcla se agita durante 5 minutos. Se añade dimetilamina (67 g) lentamente a través del tubo de inmersión sumergido. Después de la adición, la mezcla se calienta a 60°C y se mantiene durante la noche. La amida, C10-25, se recupera por medio de destilación al vacío (120°C, 20 mm Hg). Producido: 241,2 g (96,3%). Valor de yodo = 128,9 g I₂/100 g de muestra.

¹H NMR (CDCl₃), δ (ppm) = 5,8 (CH₂=CH-); 4,9 (CH₂=CH-); 2,8-3,0 (-C(O)-N(CH₃)₂); 2,25 (-CH₂-C(O)-). Contenido de éster (por ¹H NMR): 0,54%.

C10-27: C10 DEA Amida

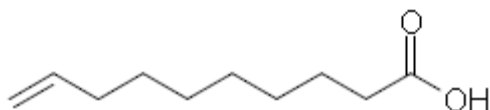


El procedimiento empleado para hacer C10-28 por lo general se sigue usando materia prima de éster metílico C10-0 (96,8 g, 0,524 moles), dietanolamina (53,2 g, 0,506 moles) y metóxido de sodio (1,68 mL de solución al 30% en peso en metanol, 0,0080 moles). La espectroscopia ¹H NMR indica que la conversión está razonablemente completa. DEA libre: 5,54%.

Síntesis de imidazolinas:

Las imidazolinas se sintetizan a partir de ácidos grasos (C10-36 y C12-5 39) y DETA o AEEA como se describe a continuación.

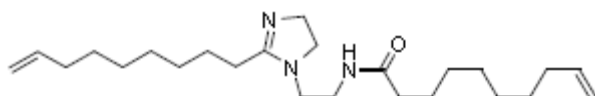
C10-36: C10 Ácido graso



Se carga éster metílico C10-0 (390,2 g) en un balón de destilación equipado con un agitador elevado y el contenido se calienta a 70°C. Se añade hidróxido de potasio (solución al 16% en glicerina, 523 g). La mezcla se calienta a 100°C y se añade KOH adicional en gránulos (35,10 g). Después de agitar durante 17 h, la cromatografía de gas indica ~94% de conversión al ácido graso. Se añade más KOH (10 g) y la agitación continúa a 100°C durante 4 h. La conversión por GC es >97%. La mezcla se agita a 100°C durante otras 4 h y entonces se enfría a 80°C. Se añaden agua (400 mL) y solución de ácido sulfúrico al 30% (500 mL) y la mezcla se agita durante 1 h. Entonces se extrae la fase acuosa.

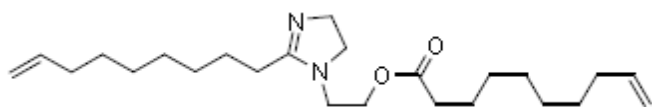
Se añade agua (500 mL) y el calentamiento/agitación se reanuda (a 80°C) durante 0,5 h. Se vuelve a extraer la fase acuosa. El proceso de lavado con agua se repite otras dos veces (2 x 500 mL). El producto crudo de ácido graso se separa al vacío a 80°C durante 2 h para extraer el agua y se usa sin más purificación. Producido: 357 g.

C10-12: C10 DETA Amida



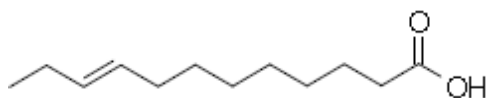
Un balón de destilación se carga con ácido graso C10-36 (310 g) y la materia prima se desgasifica con nitrógeno. Se añade dietilentriamina ("DETA," 62,6 g) y la mezcla se calienta de 130°C a 170°C en el curso de 4 h y se agita (170 rpm) bajo un flujo de nitrógeno (175 mL/min.). Después de 18 h, la titulación revela 0,097 mEq/g de ácido graso libre. La temperatura se aumenta a 200°C durante 4 h. La titulación indica 96% de cierre del anillo para formar C10-12.

C10-15: C10 AEEA éster



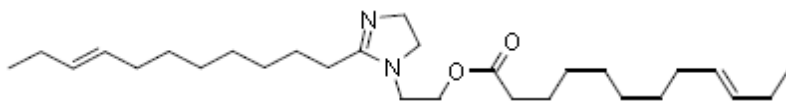
Un balón de destilación se carga con la mitad de la cantidad requerida de ácido graso C10-36 (117,5 g) y la materia prima se desgasifica con nitrógeno. Se añaden 2-aminoetil etanolamina ("AEEA," 69,5 g) y xileno (20,8 g) y la mezcla se calienta rápidamente a 180°C. Se extrae el agua usando una trampa de Dean-Stark y un rocío de nitrógeno subsuperficial (175 mL/min.) a presión atmosférica. La mezcla se calienta durante 18 h a 180°C. Se añade el ácido graso remanente (117,5 g) y la temperatura se aumenta a 190°C. Después de 6 h, la titulación indica que la reacción está completa. Producido: 94,6%.

C12-39: C12 Ácido graso



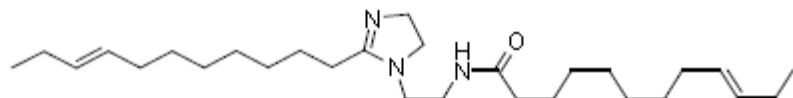
Por lo general se sigue el procedimiento empleado para obtener un ácido graso C10-36. Así pues, el balón se carga con glicerina (749 g) y KOH en gránulos (142 g) y se calienta a 100°C hasta cuando el KOH se disuelve. Después de enfriar a 75°C, se añade éster metílico C12-0 (384 g, 2,084 moles) y la mezcla se calienta a 120°C. El calentamiento continúa durante 4 h. La CG indica que la conversión está completa. Después de enfriar a 85°C, se añade H₂SO₄ al 30% (1000 mL) en una porción. La mezcla en dos fases se agita a 85°C durante 0,5 h y la fase acuosa se extrae. El ácido graso (C12-39) se lava con agua (3 x 1000 mL) a 85°C y se seca como se describió antes. Se usa sin más purificación. Producido: 346,2 g.

C12-15: C12 AEEA éster



Un balón de destilación se carga con el ácido graso C12-39 (250,0 g) y la materia prima se desgasifica con nitrógeno. Se añade AEEA (63,9 g) y la mezcla se calienta de 130°C a 170°C en el curso de 4 h y se agita (170 rpm) bajo un flujo 5 de nitrógeno (175 mL/min.). Después de 22 h, la titulación de ácido graso libre indica 93% de conversión a C12-15.

C12-12: C12 DETA Amida

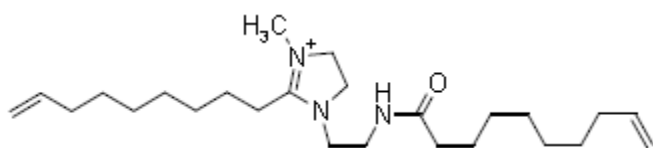


Se cargan 9-dodecenoato de metilo ("C12-0," 273,3 g), DABCO (0,3450 g) y DETA (66,48 g) en un balón de destilación y la mezcla líquida se rocía con nitrógeno (175 mL/min). La mezcla se calienta de 100°C a 170°C en el curso de 2 h a presión atmosférica. Después de 4,5 h a 170°C, se aplica vacío (90 mm Hg) y la mezcla se calienta durante 6 h más. El destilado resultante (44,3 g) incluye cerca de 2 g de DETA. Se añade más DETA (2 g) al reactor y el calentamiento continúa a 170°C durante 5 h a 400 mm Hg. La temperatura se eleva a 200°C hasta el vacío mejorado (50 mm Hg). Después de 4 h, no hay destilado. Se añade ácido p-toluenosulfónico (para inducir el cierre del anillo para dar la imidazolina) y la mezcla se vuelve a calentar (200°C, 50 mm Hg) durante 22 h.

El análisis por titulación muestra que el cierre del anillo es del 81%.

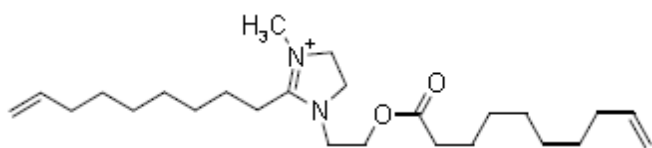
Cuaternización de las imidazolininas

C10-13: C10 DETA Quat



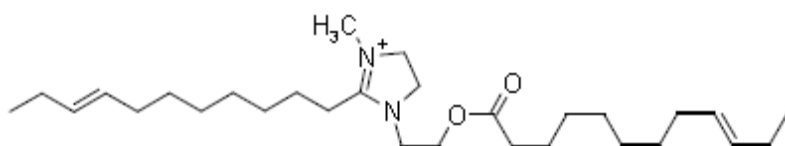
Un balón de destilación se carga con imidazolina C10-12 (202,1 g), la cual se desgasifica con nitrógeno y se calienta a 75°C. Se añade sulfato de dimetilo ("DMS," 60,6 g) a través de un embudo de adición con enfriamiento para mantener la temperatura de reacción a ~80°C. Después de que la adición de DMS está completa, la mezcla se mantiene a 80°C durante 1 h. Amina libre (por titulación de ácido perclórico): 0,067 mEq/g. Se añade alcohol isopropílico (IPA) (13,9 g), y la mezcla se calienta a 85°C durante 1 h para destruir el DMS sin reaccionar.

C10-16: C10 AEEA Quat



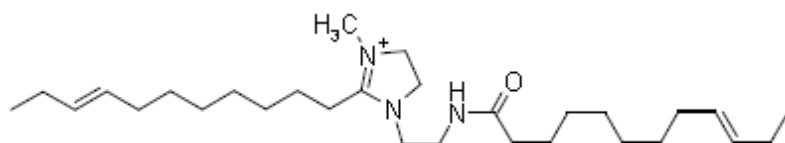
El procedimiento empleado para hacer C10-13 por lo general va seguido de imidazolina C10-15 (109,6 g), DMS (12,15 g) y IPA (6,4 g). Amina libre: 0,08 mEq/g.

C12-16: C12 AEEA Quat



El procedimiento empleado para hacer C10-13 por lo general va seguido de imidazolina C12-15 (112,3 g), DMS (11,0 g) y IPA (6,5 g). Se añade DMS en dos porciones (10,8 g y 0,2 g) con un tiempo total de calentamiento de 3 h a 80°C. Amina libre: 0,067 mEq/g.

C12-13: C12 DETA Quat

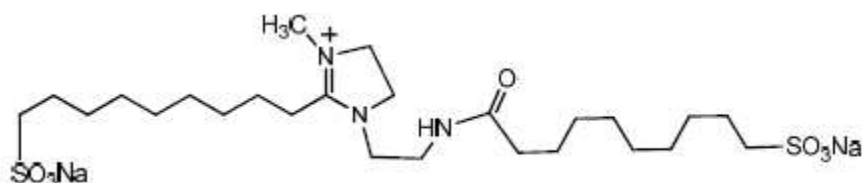


Un matraz equipado con condensador, entrada de nitrógeno, par termoeléctrico y puerto para un matraz de adición se carga con imidazolina C12-12 (212,1 g). El contenido se calienta a 80°C y se añade DMS (59,3 g) a través del matraz de adición con un valor deseado de título de ácido perclórico (PAT) de 0,065. La temperatura se eleva a 85°C y la agitación continúa durante 1 h.

Se extrae una muestra y se titula para PAT (encontrado: 0,045). Se añade alcohol isopropílico (30,4 g) y la mezcla se agita durante 1 h.

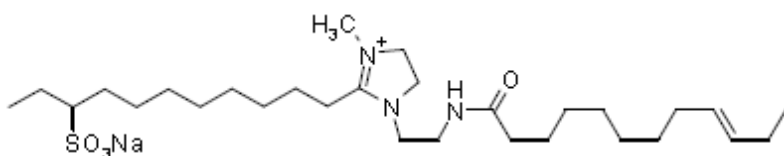
Reacciones de sulfitación:

C10-14: C10 DETA Quat Sulfonato



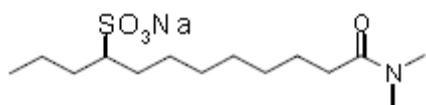
Un balón de destilación se carga con metabisulfito de sodio (78,48 g) y agua desionizada (176 g). El pH se ajusta a 6,6 con hidróxido de sodio al 50%. La mezcla se calienta a 75°C y se añaden a la vez alcohol isopropílico (117 g) y peroxibenzoato de t-butilo (TBB, 0,2 mL). Después de 10 min., se añade olefina C10-13 (117,4 g), seguida del resto del TBB (0,58 mL). Después de 1 h, el pH se eleva a 7,7 y se reduce a 6,6 por la adición de SO₂ gaseoso. Después de 0,5 h, el pH se eleva a 7,1 y se reduce a 6,5 con SO₂. La mezcla se agita a 75°C durante 1,5 días, ajustando el pH dos veces más con SO₂ a 6,5. El espectro de ¹H NMR muestra la desaparición de las señales de olefina, lo cual indica la conversión completa al disulfonato.

C12-14: C12 DETA Quat Sulfonato



El C12 DETA quat (C12-13, 126,1 g), IPA (126,1 g) y peroxibenzoato de t-butilo (2,5 g) se cargan en un balón de destilación. La mezcla se calienta a 75°C. Se carga una solución de metabisulfito de sodio (37,5 g), sulfito de sodio (7,2 g), agua desionizada (190,0 g) y peroxibenzoato de butilo (1,2 g) en un embudo de adición y luego se añade gota a gota a la mezcla de reacción, la cual se mantiene a 75°C durante 16 h. Se extrae el IPA por medio de extracción giratoria. El espectro de ¹H NMR sugiere 75% de conversión. El contenido de humedad se ajusta a ~50% mediante la adición de agua. (Nota: la estructura arriba indicada sugiere la sulfonación de un solo sitio, pero la persona medianamente versada en la técnica apreciará que por lo menos parte del producto puede ser el resultado de sulfonación de ambos dobles enlaces carbono-carbono.)

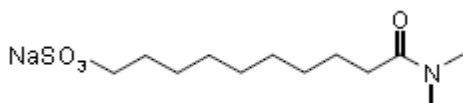
C12-29: C12 DMA 5 Amida Sulfonato



Se cargan metabisulfito de sodio (43,9 g), sulfito de sodio (1,45 g), alcohol isopropílico (656,5 g), amida C12-25 (101,0 g) y agua (606 g) en un balón de destilación y

el pH se ajusta a 6,5 con soda cáustica. Se añade peroxibenzoato de t-butilo (TBB, 0,43 mL) y la mezcla se calienta a 75°C. Después de 16 h, la conversión es de cerca de 50% por ^1H NMR. Se añade más TBB (0,44 mL) y la mezcla se calienta a 75°C durante 8 h. Después de 2 días a temperatura ambiente, se añade más TBB (0,2 mL) y la mezcla se calienta a 75°C. El pH (5,8) se ajusta a 7,2 con soda cáustica y luego con SO_2 a 7,0. Después de 16 h, la conversión es de cerca del 70%. El IPA se extrae y las dos capas resultantes se separan. La fase superior (amida sin reaccionar, ~52 g) se extrae. Un espectro de NMR de la fase inferior muestra que la razón del producto sulfonato a la olefina de inicio es de 94:6 mol%.

C10-26: C10 DMA Sulfonato



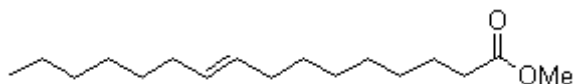
El trióxido de azufre (23,6 g) se añade gota a gota a amida C10-25 insaturada (48,6 g) en un vaporizador a una tasa efectiva para mantener la temperatura de reacción entre 35-40°C.

La emisión de gases inicial en el espacio muerto del reactor es mínima. Más o menos a mitad de camino en la adición de SO_3 , el producto de la reacción se vuelve demasiado viscoso para poderlo agitar adecuadamente. El reactor se adapta con una trampa de hielo seco/acetona y el producto se diluye con cloruro de metileno (50 mL) para ayudar a la agitación. La temperatura de reacción se mantiene entre 20°C-25°C.

Se añade más cloruro de metileno (20 mL) durante la adición de SO_3 para mantener la fluidez. Al final de la adición, el reactor se purga con nitrógeno durante 5 minutos. Tiempo total de adición: 45 minutos. El producto de color amarillo-marrón (104,76 g) se transfiere a un balón de destilación y el solvente se extrae al vacío (~40°C, 2 h). El ácido sulfónico resultante se digiere a 45°C durante 30 min. Producido: 71,4 g.

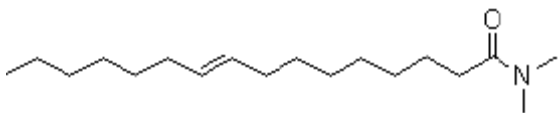
Se añade solución de hidróxido de sodio en agua (75 g de solución al 10,7%) al ácido sulfónico seco. El pH se ajusta según necesidad. Una vez disuelta, la mezcla es transferida a un matraz equipado con agitador mecánico. Se añaden agua (78,4 g) y NaOH en agua (24,6 g de solución al 50%). La mezcla se calienta a 95°C durante la noche, manteniendo el pH = 7 con solución de NaOH al 50% en agua y luego se enfría.

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



Los procedimientos del Ejemplo 1A se siguen en términos generales excepto que el 1-octeno se somete a metátesis cruzada con aceite de soya en vez del 1-buteno. Los productos combinados de la reacción 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.

C16-14: C16 DMA Amida



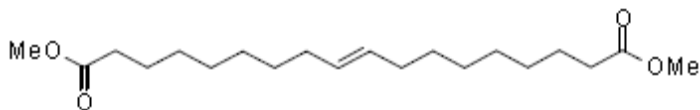
Se carga éster metílico C16-0 (502 g, 1,8 moles) a un recipiente equipado con agitador mecánico, par termoelectrico, medidor de vacío y brazo lateral de destilación. El material se calienta a 50°C y se le aplica vacío pleno durante 30 minutos para secar y desgasificar el sistema.

El recipiente se vuelve a llenar con nitrógeno y metóxido de sodio (solución al 30% en metanol, 20 g) cargándolo con una jeringa. La mezcla se agita 5 minutos y luego la presión se reduce hasta aproximadamente -63,5 cm Hg. El recipiente se sella bajo vacío estático y se inicia la adición de dimetilamina (DMA) a través de tubo de inmersión sumergido. Cuando la presión en el recipiente se iguala, el brazo lateral de destilación se conecta a una trampa de agua/burbujeador y la carga continúa a presión atmosférica, ajustando la tasa de adición para minimizar el escape de combustión (indicado por el burbujeo en la torre de lavado). Cuando se ha cargado un ligero exceso de DMA, el recipiente se agita durante 3 h a 60°C bajo manto de nitrógeno. El análisis ^1H NMR indica el consumo completo del éster metílico y la mezcla se enfría a temperatura ambiente durante la noche. La mezcla se vuelve a calentar a 65°C y se decapa al vacío para extraer el exceso de DMA y MeOH. Cuando el decapado está completo, el recipiente se vuelve a llenar con nitrógeno. Se añade HCl concentrado en porciones hasta cuando una tira de pH humedecida indica un pH ligeramente ácido. Después de agitar 15 min., la mezcla neutralizada se lava con agua (3 x 200 mL), añadiendo NaCl al 20% según necesidad para facilitar la separación de las fases.

El producto lavado se calienta a 65°C y se le aplica vacío lentamente para extraer el agua. Cuando el decapado está completo, el recipiente se vuelve a llenar con nitrógeno y el producto decapado se filtra a través de un tapón de gel de dióxido de silicio sobre una fritada de vidrio para extraer un precipitado fino. El producto permanece nebuloso y se diluye con acetato de etilo y se vuelve a filtrar a través de una almohadilla de Celite, dando un líquido amarillo transparente. Los componentes volátiles se extraen mediante evaporador giratorio, seguido de alto vacío, dando dimetilamida C16-14 como un aceite amarillo delgado (509,4 g; producido 96,8%). El análisis ^1H NMR concuerda con la estructura deseada y muestra 0,8% de éster metílico remanente. Un análisis adicional muestra: Humedad: 0,04%; valor de yodo: 89,3 g I_2 /100 g de muestra.

Síntesis de materias primas:

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



Se calientan ocho muestras de 9-dodecenoato de metilo (10,6 g cada una, ver la Tabla 2) 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-

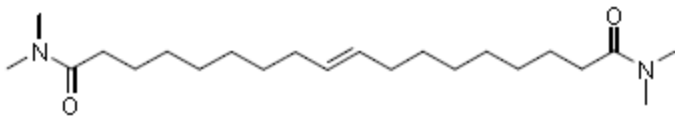
butenilideno)-(triciclohexilfosfino), producto de Materia) al 9-dodecenoato de metilo (cantidad indicada en la Tabla 2) y se le aplica vacío para dar una presión de <1 mm Hg. Se permite que la mezcla de reacción sufra autometátesis durante el tiempo informado. El análisis por la cromatografía de gas 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 de 9-dodecenoato de metilo			
Muestra	Carga de catalizador (ppm mol/moles)*	Tiempo de reacción (h)	C18-0 (CG % de área)
A	100	3	83,5
B	50	3	82,5
C	25	3	83,0
D	10	3	66,2
E	15	4	90,0
F	13	4	89,9
G	10	4	81,1
H	5	4	50,9

* ppm mol catalizador/mol 9-dodecenoato de metilo

Amidas de C18 diácidos:

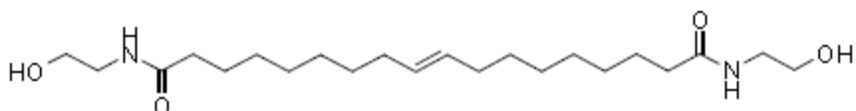
MIX-39: C18 DiDMA Amida (80:20 trans-/cis-)



Un balón de destilación se carga con éster metílico Mix-0 (250,0 g, 0,73 moles) y la materia prima se calienta a 50°C. Se añade metóxido de sodio (10 g de solución al 30% en metanol) con una jeringa. El reactor se sella y se establece un vacío estático (-63,5 cm Hg). Se añade dimetilamina (80 g) lentamente a través del tubo de inmersión sumergido. La temperatura de reacción se aumenta a 55°C y se mantiene durante ~9 h. Éster residual (por ¹H NMR): < 0,8%. Se aplica vacío pleno para separar el exceso de metanol y DMA. El catalizador se extingue mediante la adición de ácido sulfúrico al 50% en agua (5,4 g). Se aplica vacío para extraer el agua. El producto se diluye en cloroformo y se filtra a través de Celite. El cloroformo se elimina por medio de extracción giratoria y el producto se seca durante la noche bajo vacío pleno.

¹H NMR indica que la conversión de los grupos de éster metílico a los grupos de dimetilamida está razonablemente completa como se evidencia por una señal desdeñable de éster metílico CH₃O- a cerca de 3,6 ppm y los singletes esperados de amida CH₃ a 2,9-3 ppm.

C18-41: C18 DiMEA Amida (100% trans-)



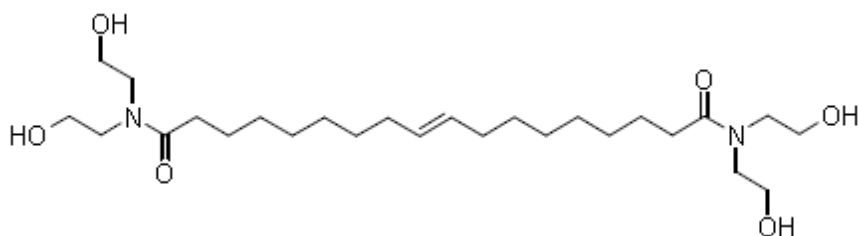
Un balón de destilación equipado con rocío de nitrógeno, par termoeléctrico, manto de calentamiento, agitador y trampa de Dean-Stark se carga con éster dibásico C18-0 (129,9 g, 0,763 moles) y monoetanolamina (47,5 g, 0,778 moles). La mezcla se calienta a 60°C.

Se añade metóxido de sodio (2,23 mL de solución al 30% en peso en metanol, 0,012 moles) al balón. El reactor se calienta a 70°C, la temperatura se ajusta a ~90°C y la mezcla forma una masa sólida. El reactor se calienta a 155°C y después de que el sólido se funde, el reactor se mantiene a 155°C durante 1 h. La trampa se extrae y el vacío se mejora en incrementos hasta 50 mm Hg en el curso de 0,5 h, y luego se mantiene durante 1,5 h. El producto se convierte en láminas cuando la amida fundida se vierte sobre una hoja de papel de aluminio, se deja endurecer y se separa de la hoja de papel de aluminio. ¹H NMR indica que la conversión está razonablemente completa. MEA libre (por titulación): 1,70%.

MIX-41: C18 DiMEA Amida (80:20 trans-/cis-)

El aparato que se usa para hacer C18-41 se carga con éster dibásico Mix-0 (129,9 g, 0,760 moles) y monoetanolamina (47,4 g, 0,776 moles). La mezcla se calienta a 150°C y se mantiene durante la noche. Se añade más monoetanolamina (1,0 g) y se deja reaccionar durante 1 h. Tiempo total de reacción: 24 h. Se aplica vacío pleno durante 3,0 h para extraer el metanol residual y el exceso de MEA. El producto se convierte en láminas se describió arriba. ¹H NMR indica que la conversión está razonablemente completa. MEA libre: 0,92%.

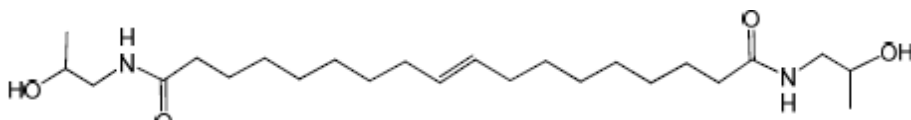
C18-42: C18 DiDEA Amida (100% trans-)



El procedimiento empleado para hacer C18-41 por lo general va seguido de éster dibásico C18-0 (106,1 g, 0,623 moles) y dietanolamina (66,8 g, 0,636 moles). La mezcla se calienta a 60°C y se añade metóxido de sodio (1,82 mL de solución al 30% en peso en metanol, 0,010 moles). La mezcla se calienta a 100°C y se mantiene durante 8,5 h. Después de enfriar a 70°C, se aplica vacío pleno durante 0,5 h para extraer el metanol residual. ¹H NMR indica que la conversión está razonablemente completa. DEA libre: 6,71%.

MIX-42: C18 DiDEA Amida (80:20 trans-/cis-)

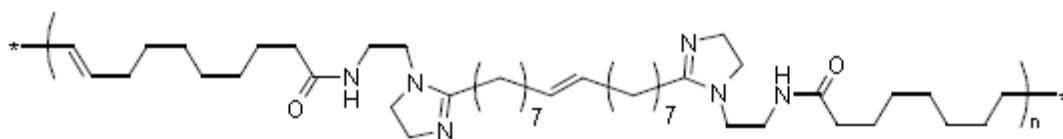
El procedimiento empleado para hacer C18-42 por lo general va seguido de éster dibásico Mix-0 (109,7 g, 0,644 moles) y dietanolamina (69,1 g, 0,657 moles). La mezcla se calienta a 100°C durante 5 h, luego se enfría y se decapa como los descritos arriba. ¹H NMR indica que la conversión está razonablemente completa. DEA libre: 6,71%.

C18-66: C18 DiMIPA Amida (100% trans-)

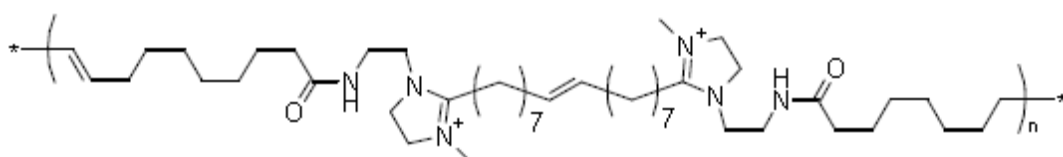
El aparato que se usa para hacer C18-41 se carga con monoisopropanolamina (54,1 g, 0,720 moles), la cual se calienta a 80°C. Se carga éster dibásico C18-0 (120,2 g, 0,706 moles) en reactor a través de un embudo de polvo al tiempo que se aumenta la temperatura del reactor a 100°C. Se usa un rocío de nitrógeno para ayudar a la remoción del metanol. La temperatura del reactor se aumenta a 130°C y se mantiene durante 5 h, se deja enfriar, luego se vuelve a calentar a 135°C y se mantiene durante la noche. Después de decapado al vacío, el producto se convierte en láminas cuando la amida fundida se vierte sobre papel de aluminio como se describió arriba. ¹H NMR indica que la conversión está razonablemente completa. MIPA libre: 0,33%.

MIX-66: C18 DiMIPA Amida (80:20 trans-/cis-)

El procedimiento empleado para hacer C18-66 por lo general va seguido de éster dibásico MIX-0 (128,1 g, 0,750 moles) y monoisopropanolamina (57,5 g, 0,765 moles). La mezcla se calienta a 130-135°C y se mantiene durante la noche. La espectroscopia ¹H NMR indica que la conversión está razonablemente completa. MIPA libre: 0,65%.

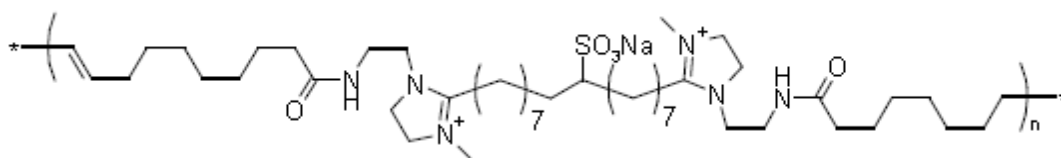
Imidazolinas y sus derivados a partir de ésteres dibásicos C18:**MIX-21: C18 DiDETA (80:20 trans-/cis-)**

Un balón de destilación se carga con éster dibásico C18-0 (267 g) y la materia prima se desgasifica con nitrógeno. Se añaden DETA (131 g) y DABCO (0,24 g) y la mezcla se calienta a 140°C. Se recoge el metanol a través de una trampa de Dean-Stark con rocío de nitrógeno. Después de 18 h, la temperatura de reacción se aumenta a 197°C durante 4 h. Se aplica vacío (10 mm Hg) y se añade ácido p-toluenosulfónico (0,5 g). La temperatura se reduce a 175°C y el vacío se reemplaza por un rocío de nitrógeno. El calentamiento continúa durante 18 h. El análisis por titulación muestra que cierre del anillo es del 77%.

MIX-22: C18 DiDETA DiQuat (80:20 trans-/cis-)

Mix-21 (79,5 g) se carga en un matraz equipado con condensador, entrada de nitrógeno, par termoeléctrico y matraz de adición. La imidazolina se calienta a 65°C y se añade DMS (35,8 g). Se añade metanol (34 g) para reducir la viscosidad. Después de 2 h, la temperatura se aumenta a 78°C y se mantiene durante 3 h. La titulación confirma la desaparición de DMS de la mezcla de reacción y el producto deseado en buen producido.

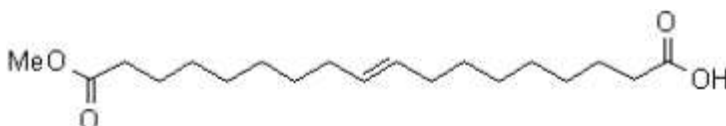
MIX-23: C18 DiDETA DiQuat Sulfonato



Un balón de destilación se carga con diquat Mix-22 (127,9 g), alcohol isopropílico (100 g) y agua (300 g). Se añaden bisulfato de sodio (40,98 g), sulfito de sodio (2,7 g) y peroxibenzoato de t-butilo y la mezcla se calienta a 75°C y se mantiene durante la noche.

El análisis ^1H NMR confirma la desaparición completa de los protones de olefina. El alcohol isopropílico se elimina por medio de extracción giratoria para obtener el producto final.

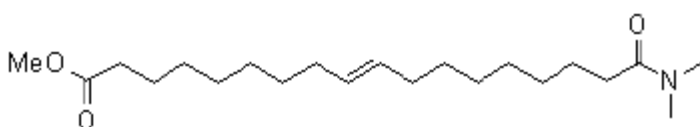
MIX-69: C18 Éster/ácido (80:20 trans-/cis-)



La mitad del ácido/éster Mix-69 se prepara a partir del éster dibásico Mix-0 (que se usa tal como se recibe) como se describe en Organic Syntheses: Col. Vol. IV (1963) 635. Así pues, el Mix-0 (1 kg) se añade a metanol (~9 L) y la mezcla se agita mecánicamente. En un recipiente separado se disuelve $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (274,4 g) en metanol (~4 L) y la solución se añade en porciones en el curso de 2 h a la solución de diéster bajo agitación, lo cual da como resultado la formación de un precipitado blanco. El sólido se aísla por filtración, se lava varias veces con metanol y se seca al aire. El sólido entonces se transfiere a un recipiente de reacción de 12 L y se satura en acetato de etilo (~3,5 L). Se añade HCl en agua (32%, Aldrich, 1248,6 g), en porciones a la lechada bajo agitación, lo cual da lugar a la disolución del sólido y la formación de una solución transparente. La solución se lava tres veces con agua y las capas acuosas se extraen y recogen en un recipiente separado. Las capas acuosas combinadas se extraen una vez con acetato de etilo y la fase orgánica se combina con la solución producto del lavado.

La mezcla se seca (Na_2SO_4), se filtra y se concentra por medio de un evaporador giratorio. El secado meticuloso bajo alto vacío da un sólido cristalino céreo cuando se enfría (655 g, ~ 70% producido). El análisis del producto (luego de derivación) por cromatografía de gas muestra que contiene 94% de ácido/éster y 6% de diácido. NMR cuantitativa con ^{13}C muestra una razón de isómeros trans-/cis- de 86:14.

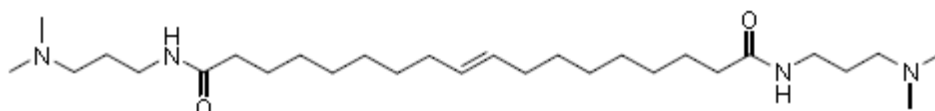
MIX-59: C18 éster DMA amida



El ácido/éster mezclado (Mix-69, 315,2 g) es convertido al cloruro/éster del ácido mediante reacción con un ligero exceso de cloruro de tionilo (SOCl_2 , 1,2 eq., 147,5 g) en solución de cloroformo y el producto se aísla por remoción del solvente y el exceso de SOCl_2 bajo presión reducida. El análisis NMR del producto aislado muestra la conversión esencialmente cuantitativa al cloruro/éster del ácido y el material se usa sin más purificación.

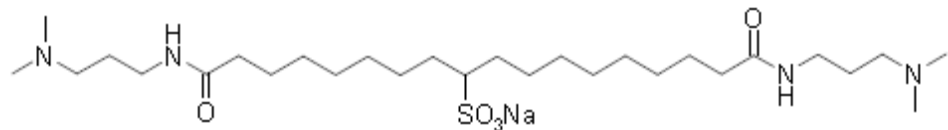
El cloruro/éster del ácido se diluye con CHCl_3 (250 mL) en el mismo recipiente de reacción de 1 L equipado con agitador mecánico, entrada de nitrógeno, dipleg de acero inoxidable y par termoeléctrico. La mezcla se calienta a 40°C y se introduce dimetilamina (DMA) lentamente a través de rocío subsuperficial a través del dipleg de acero inoxidable. Durante la adición, la temperatura se eleva moderadamente y se mantiene en un máximo de 50°C mediante enfriamiento externo si se necesita. Se suspende la adición de DMA cuando se han introducido poco más de dos equivalentes molares y la mezcla se agita a 50°C durante 1 h. El recipiente entonces se equipa con a brazo lateral de destilación y trampa de enfriamiento de hielo seco y el exceso de DMA y CHCl_3 se elimina mediante la aplicación suave de vacío. Los volátiles se condensan en la trampa y el vacío se aumenta en incrementos hasta cuando se alcanza el vacío pleno. El vacío pleno se mantiene durante 30 minutos y entonces el aparato se vuelve a llenar con nitrógeno. El líquido oscuro y viscoso así obtenido se diluye con acetato de etilo (EtOAc , 500 mL), causando la precipitación de un sólido fino. El sólido se extrae por filtración y el sólido higroscópico se lava con más EtOAc (2 x 250 mL). El filtrado de color rojo profundo se evapora hasta secarse por medio de un evaporador giratorio, dando un aceite rojo profundo con viscosidad moderada. El aceite se recoge en un volumen equivalente de EtOAc y la solución se filtra a través de un tapón de gel de bióxido de silicio, dando lugar a un aclaramiento del color. El filtrado se evapora entonces hasta secarse en el evaporador giratorio y se seca bien bajo alto vacío, dando un aceite rojo (332,1 g; 98,7% de producido). El análisis ^1H NMR del producto concuerda con la estructura deseada (δ 3,6 ppm, s, 3H, éster $-\text{OCH}_3$; δ 3,0 ppm, 2 s, 6H, amida $\text{N}(\text{CH}_3)_2$). Valor de yodo: 70,7 g I₂/100 g de muestra.

C18-26: C18 DiDMAPA Amida 5 (100% trans-)



Un balón de destilación equipado con un agitador mecánico se carga con diéster C18-0 (545,6 g) y DMAPA (343,3 g). Se conecta una trampa de Dean-Stark y se añade metóxido de sodio (20 g de 30 % en peso solución en MeOH). La temperatura se eleva a 110°C en el curso de 1,5 h y se recoge el metanol. La temperatura se aumenta a 150°C en incrementos a medida que la destilación se hace más lenta. La mezcla se mantiene a 150°C durante 6,5 horas y luego se enfría a temperatura ambiente. El análisis ^1H NMR indica una menor cantidad de éster de metilo sin reaccionar. La mezcla se calienta a 180°C durante varias horas y se añaden más DMAPA y metóxido de sodio. La mezcla se enfría y se neutraliza con ácido clorhídrico concentrado. Cuando la mezcla se ha enfriado a 90°C , se añade agua desionizada lentamente bajo agitación vigorosa, dando lugar a la precipitación de la amida para dar una lechada. Los sólidos se aíslan por filtración al vacío y se lavan con agua. El producto sólido, amida C18-26 completamente trans-, se seca al vacío. Producido: 92,2%. ^1H NMR (CDCl_3) confirma la formación de la amida, con base en la desaparición del pico del éster metílico a 3,65 ppm y la aparición de las señales de DMAPA CH_2 a 3,31, 2,12 y 1,62 ppm y de $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ a 2,20 ppm.

C18-68: C18 DiDMAPA Amida Sulfonato

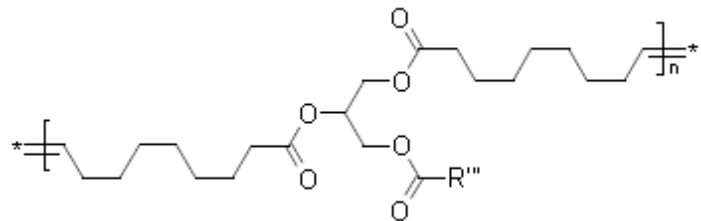


DiDMAPA amidoamina C18-26 (82,9 g) se añade a alcohol isopropílico (IPA, 500 g) y la mezcla se calienta a 60°C y se agita, dando una solución homogénea.

Se disuelve sulfito de sodio (9,3 g) en agua (250 g) y la solución se añade a la solución de amidoamina. El pH se ajusta de 9,2 a 6,5 con SO₂ gaseoso y se añade peroxibenzoato de t-butilo (TBB, 0,90 mL). La mezcla se agita a 75°C y se añade más IPA (50 g) para ayudar a la solubilidad. Eventualmente, la mezcla se espesa y se añaden más IPA (50 g) y agua (50 g). La mezcla se agita durante la noche. Se añaden agua (75 g) y más TBB (0,25 mL) a la mezcla turbia. El análisis por ¹H NMR después de varias horas indica 50% de conversión. La mezcla se agita durante la noche y un análisis adicional muestra 59% de conversión. Se introduce un rocío lento de O₂ para eliminar el IPA y la temperatura se eleva a 80°C. Después de aproximadamente 6 h, se suspende el calentamiento y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante el fin de semana. El análisis muestra 97% de conversión.

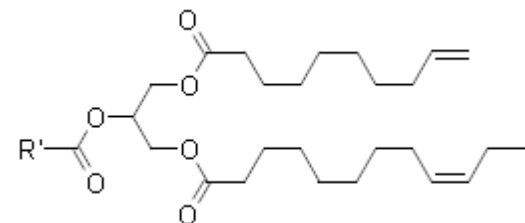
El IPA residual se separa para dar el sulfonato, C18-68. Humedad: 62,6%; sulfato inorgánico: 7,28%.

Triglicérido modificado a base de aceite de soya (“MTG-0”)



Los procedimientos de los Ejemplos 1A y 1E por lo general se siguen excepto que se omite el 1-buteno.

Triglicérido modificado de la metátesis cruzada de aceite de soya y 1-buteno (“UTG-0”)

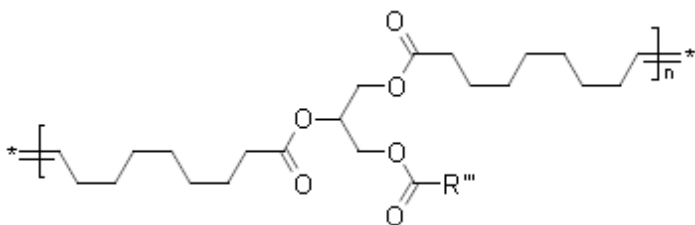


Triglicéridos insaturados

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

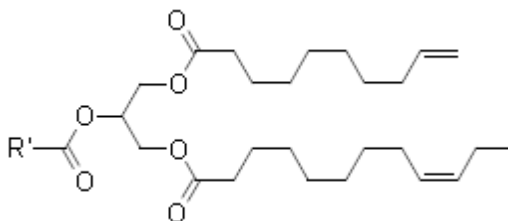
Los procedimientos de los Ejemplos 1A y 1E por lo general se siguen para producir UTG-0 a partir de aceite de soya y 1-buteno.

Triglicérido modificado a base de aceite de palma (“PMTG-0”)



Se sigue el procedimiento empleado para hacer MTG-0, excepto que se usa aceite de palma en vez de aceite de soya.

Triglicérido modificado de la metátesis cruzada de aceite de palma y 1-buteno (“PUTG-0”)



Triglicéridos insaturados

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

Se sigue el procedimiento empleado para hacer UTG-0, excepto que se usa aceite de palma en vez de aceite de soya.

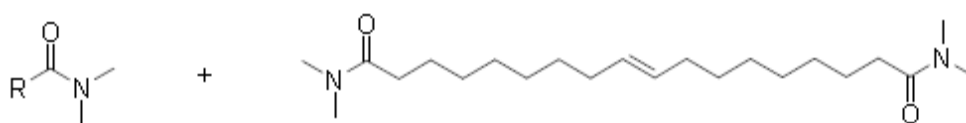
Derivados de la materia prima MTG-0

Tabla 3. Resumen de los productos de los triglicéridos modificados				
	Aceite de soya		Aceite de palma	
	Automet. MTG-0	X-met. UTG-0	Automet. PMTG-0	X-met. PUTG-0
DMA Amida	MTG-15	UTG-15	PMTG-15	PUTG-15
DEA Amida	MTG-16	UTG-16	PMTG-16	PUTG-16
MEA Amida	MTG-17	UTG-17	PMTG-17	PUTG-17
MIPA Amida	MTG-18	UTG-18	PMTG-18	PUTG-18

DMA = dimetilamina; DEA = dietanolamina; MEA = monoetanolamina; MIPA = monoisopropanolamina

Las amidas grasas se preparan a partir de triglicéridos modificados (MTG-0, PMTG-0) o triglicéridos insaturados (UTG-0, PUTG-0). Los detalles de la preparación de los productos MTG (MTG-15, -16, -17 y -18) aparecen a continuación. Los productos PMTG correspondientes se preparan de forma análoga. Los detalles de la preparación de los productos PUTG (PUTG-15, -16, -17 y -18) también aparecen a continuación y los productos UTG correspondientes se preparan de forma análoga.

MTG-15: MTG DMA Amida

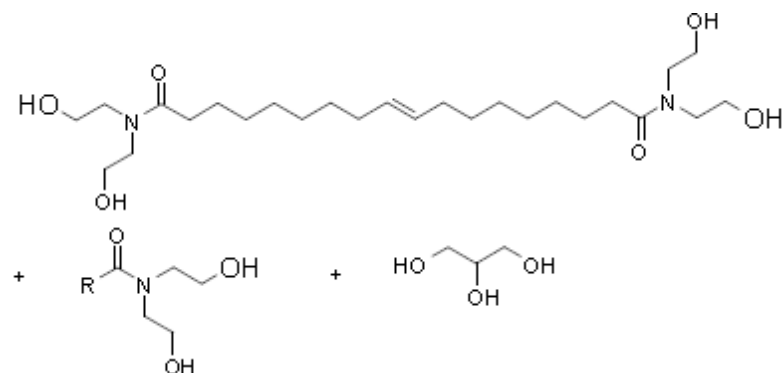


R = C16, C18 Sat. + Insat.

Un balón de destilación se carga con MTG-0 (175,0 g, 0,71 moles) y la materia prima se calienta a 60°C. El reactor se sella y se le aplica vacío para secar/desgasificar la materia prima. El reactor se vuelve a llenar con nitrógeno y entonces se añade metóxido de sodio (7,5 g de solución al 30% en metanol) con una jeringa. La temperatura del reactor se aumenta a 90°C. Se establece un vacío estático (-30" Hg) y se añade lentamente dimetilamina (87 g) a través del tubo de inmersión sumergido. Cuando la presión en el reactor se iguala, se abre a nitrógeno desde arriba y la temperatura se aumenta a 110°C durante 3,0 h. El avance de la reacción se verifica mediante espectroscopia infrarroja (IR). La temperatura se aumenta a 150°C y se mantiene durante otras 8,5 h. IR indica que la reacción está razonablemente completa.

El catalizador se extingue mediante la adición de ácido sulfúrico al 50% en agua (4,1 g). Se añade agua desionizada (100 mL) y la mezcla se agita vigorosamente durante ~15 minutos. El contenido del reactor se lava con agua aplicando calor para ayudar a la separación de las fases. Se añade solución de ácido sulfúrico en agua hasta cuando la fase acuosa da un resultado ácido. También se usa solución de NaCl (20%) en agua para ayudar a la separación de las fases. El producto de amida se lava dos veces más con salmuera acuosa y entonces se devuelve al recipiente de extracción. El reactor se calienta a 70°C y se le aplica vacío pleno durante 0,5 h para extraer el agua residual. El producto caliente entonces se filtra a través de gel de bióxido de silicio sobre una frita de vidrio.

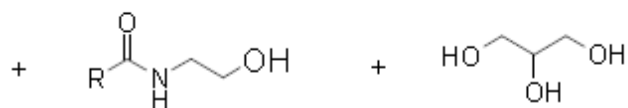
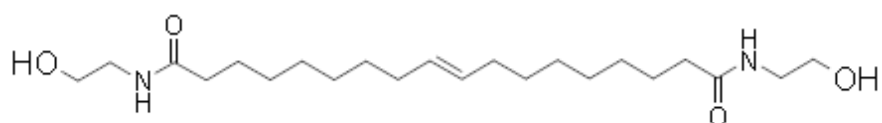
MTG-16: MTG DEA Amida



R = C16, C18 Sat. + Insat.

Un balón de destilación equipado con entrada de nitrógeno, par termoeléctrico, manto de calentamiento y agitador se carga con MTG-0 (133,8 g, 0,487 moles) y la materia prima se calienta a 65°C. Se añade borhidrato de sodio (0,067 g, 0,0018 moles) y el contenido se agita a 65°C durante 1 h. Se cargan dietanolamina (52,2 g, 0,497 moles) y metóxido de sodio (2,29 mL de solución al 30% en peso en metanol, 0,012 moles) en la mezcla. Después de la adición del catalizador, la reacción emite calor a ~80°C. Una vez que la emisión de calor cede, el reactor se calienta a 90-95°C y se mantiene durante la noche. Se le aplica vacío pleno durante 5,0 h. ¹H NMR indica que la conversión está razonablemente completa. DEA libre: 3,89%.

MTG-17: MTG MEA Amida

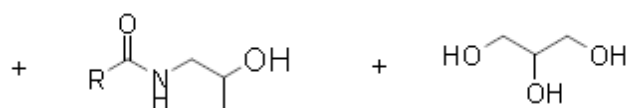
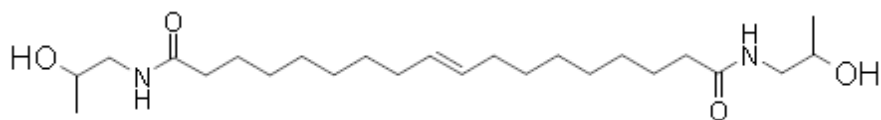


R = C16, C18 Sat. + Insat.

El procedimiento empleado para hacer MTG-16 por lo general va seguido de MTG-0 (134,2 g, 0,488 moles), borhidrato de sodio (0,067 g, 0,0018 moles), monoetanolamina (30,4 g, 0,498 moles) y metóxido de sodio (2,30 mL de solución al 30% en peso en metanol, 0,012 moles).

Se aplica vacío pleno durante 1,0 h para separar la amina libre residual. ^1H NMR indica que la conversión está razonablemente completa. MEA libre: 0,53%.

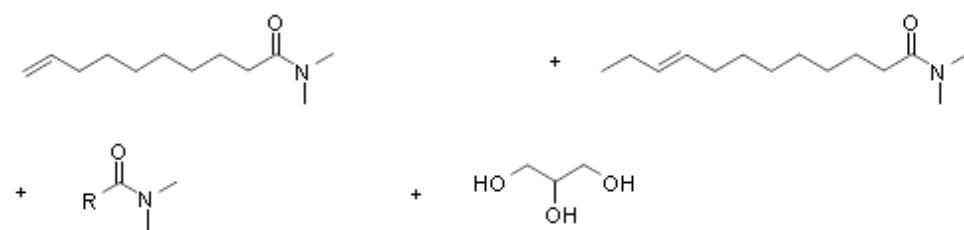
MTG-18: MTG MIPA Amida



R = C16, C18 Sat. + Insat.

El procedimiento empleado para hacer MTG-16 por lo general va seguido de MTG-0 (130,5 g, 0,527 moles), borhidrato de sodio (0,065 g, 0,0017 moles), monoisopropanolamina (40,35 g, 0,537 moles) y metóxido de sodio (2,24 mL de solución al 30% en peso en metanol, 0,012 10 moles). Se aplica vacío pleno durante 1,0 h para separar la amina libre residual. ^1H NMR indica que la conversión está razonablemente completa. MIPA libre: 0,64%.

PUTG-15: PUTG DMA Amida



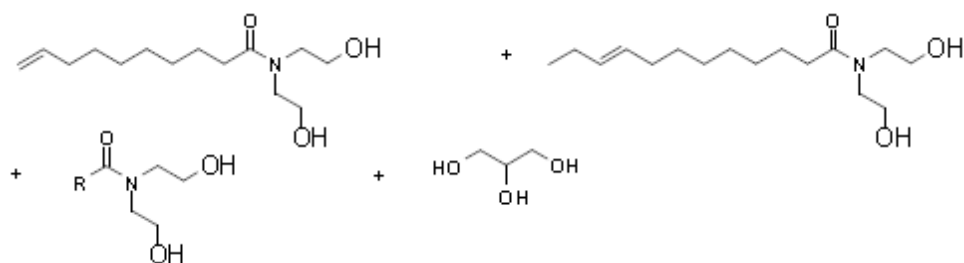
R = C16, C18 Sat.

El procedimiento empleado para hacer MTG-15 por lo general se sigue usando PUTG-0 (250,0 g, 0,91 moles), metóxido de sodio (5,0 g de solución al 30% en metanol) y dimetilamina (43 g). Cuando la presión en el reactor se iguala, el reactor se abre a nitrógeno desde arriba y la mezcla se mantiene a 80°C durante la noche. El análisis IR muestra una cantidad significativa de glicérido remanente. La temperatura se aumenta a 120°C y la adición de DMA se continúa mediante rocío sub-superficial durante ~4 h. La temperatura entonces se aumenta a 140°C y la adición de DMA continúa durante 2 h. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente. Total carga DMA: 43 g. El reactor se vuelve a calentar a 140°C y se añade más metóxido de sodio (5 g de solución al 30%

en metanol). La adición de DMA continúa durante 2,0 h. La temperatura se reduce a 80°C y se mantiene durante 7 h.

La mezcla se calienta a 50°C y se le añade agua desionizada (100 mL). El catalizador se extingue mediante la adición de ácido sulfúrico al 50% en agua (9,1 g) 5 y la mezcla se trabaja como se describió arriba. ^1H NMR indica que la conversión está razonablemente completa.

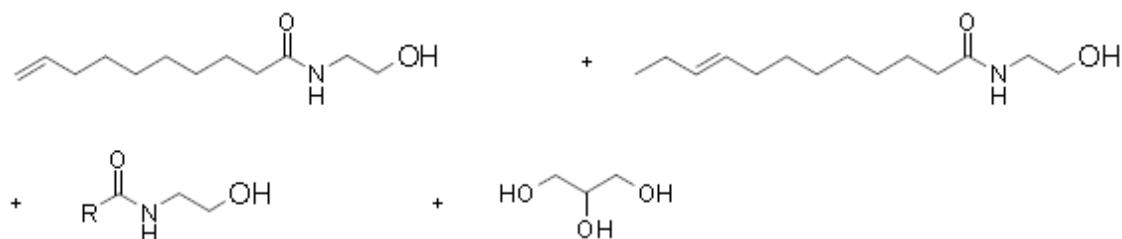
PUTG-16: PUTG DEA Amida



R = C16, C18 Sat.

El procedimiento empleado para hacer MTG-16 por lo general va seguido de PUTG-0 (133,1 g, 0,484 moles), borhidrato de sodio (0,067 g, 0,0017 moles), dietanolamina (51,9 g, 0,494 moles) y metóxido de sodio (2,28 mL de solución al 30% en peso en metanol, 0,012 moles). ^1H NMR indica que la conversión está razonablemente completa. DEA libre: 2,04%.

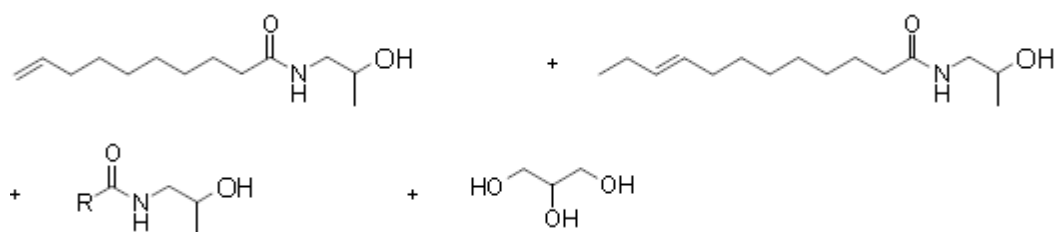
PUTG-17: PUTG MEA Amida



R = C16, C18 Sat.

El procedimiento empleado para hacer MTG-16 por lo general va seguido de PUTG-0 (136,6 g, 0,497 moles), borhidrato de sodio (0,068 g, 0,0018 moles), monoetanolamina (31,0 g, 0,507 moles) y metóxido de sodio (2,34 mL de solución al 30% en peso en metanol, 0,013 moles). ^1H NMR indica que la conversión está razonablemente completa. El MEA libre: 0,96%.

PUTG-18: PUTG MIPA Amida



R = C16, C18 Sat.

El procedimiento empleado para hacer MTG-16 por lo general va seguido de PUTG-0 (136,1 g, 0,495 moles), borhidrato de sodio (0,068 g, 0,0018 moles), monoisopropanolamina (38,0 g, 0,505 moles) y metóxido de sodio (2,34 mL de solución al

30% en peso en metanol, 0,013 moles). ^1H NMR indica que la conversión está razonablemente completa. MIPA libre: 0,90%.

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) 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) es 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 Ninete® 60L (alquilobencenosulfonato de calcio, Stepan, 0,71 g).

Muestra de control 2: No se incluye Ninete 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.

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. Las tres muestras que se indican a continuación se califican como “buenas” en general para un surfactante aniónico.

Espont. 1 h 24 h

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
Control1	G	<0,2 C	1,3 C	G	<0,2 C	1,3 C
Control2	F	4 C	4,4 C	F	4 C	4,4 C
C10-14	F+	3 C	3,8 C	F+	2,5 C	3 C
C12-14	F	4 C	4 C	F	3 C	3,2 C
C18-68	F	3,9 C	5 C	F-	3 C	4,8 C
“C” denota separación en forma de crema, no un aceite cremoso o un aceite; “Tr” denota que se observan trazas de aceite; “O” denota aceite separado; “Espon.”= espontaneidad o iridiscencia, calificada como E (excelente), G (buena), F (regular), P (mala). Control 1= aniónico nativo; control 2=no emulsionante 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: Ninat® 60E (alquilbencenosulfonato 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 Ninat 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), Ninat 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), Exsol® D-110 (ExxonMobil, 2,50 g), Ninat 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), Ninat 60E (0,48 g), muestra no iónica o Toximul 8240 (0,72 g).

Serie de solventes Hallcomid.

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), Ninat 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 la Tabla 5. Con base en los resultados generales de las pruebas, C10-27 recibe calificación de “bueno” como un surfactante no iónico.

Tabla 5. Desempeño como surfactante no iónico							
		34 ppm de agua			1000 ppm de agua		
	Pesticida	Esp.	1 h	24 h	Esp.	1 h	24 h
	Solvente aromático						
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
C10-27	Bifenthrin	P	3 C, 1 O	5 C, 3 O	P	13 C	11 C, 2 O
	2,4-D	P	1 O	Tr C, 4 O	P	4 CO	1 CO, 4,5 O
	Tebucon	P	2 OC	3 CO	P	2,8 OC	3 CO
	Solvente Hallcomid						
Control 2	Bifenthrin	G	6 OC	6 O	G	6 OC	6 O
	2,4-D	F	5 C	9,8 C	F	5,5 C	9,5 C
	Tebucon	G	1 C	4 C	G	1 C	4 C, 4 CO
C10-27	Bifenthrin	F	11,5 C	3 CO, 2 O	F	9 CO	3 CO, 2 O
	2,4-D	F	6 C	9 C	F	7 C	8,5 C
	Tebucon	F	2 C	5 OC	F	2 C	1 O, 4 OC
Espontaneidad: G=buena; F=regular; P=mala. Aparición: 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 (POE: 36).

Control 2 reemplaza muestra de prueba con un etoxilato de ácido graso (POE: 30)

Tamizaje de dispersante agrícola:

La posibilidad de que una composición se pueda usar como dispersante agrícola se evalúa por su desempeño con cinco ingredientes activos de un pesticida típico: atracina, clorotalonilo, diuron, imidacloprid y tebuconazol. El desempeño de cada muestra de dispersante se evalúa en comparación con cinco dispersantes estándar Stepsperse®: 5 DF-100, DF-200, DF-400, DF-500 y DF-600 (todos productos de Stepan Company) y cada uno se examina opcionalmente con y sin un agente humectante iónico o aniónico.

Se prepara un tamizaje de muestra como se muestra a continuación para cada activo. Del proceso de tamizaje se incluyen o excluyen arcillas y diversos aditivos según necesidad. El porcentaje en peso del pesticida ("material técnico") en la formulación depende del nivel deseado de activo en el producto final. El nivel de activo elegido es similar a otros productos del mercado. Si se trata de un nuevo ingrediente activo, entonces se usa el nivel de activo más alto.

Las muestras se evalúan en aguas de dureza variable, en este caso 342 ppm y 1000 ppm. Las evaluaciones iniciales se llevan a cabo a temperatura ambiente. Se pueden evaluar otras temperaturas si se desea. Las 342 ppm de agua se logran disolviendo cloruro de calcio anhidro (0,304 g) y cloruro de magnesio hexahidratado (0,139 g) en agua desionizada y diluyendo hasta 1 L. Las 1000 ppm de agua se logran de manera parecida usando 0,89 g de cloruro de calcio y 0,40 g de cloruro de magnesio hexahidratado.

El material técnico (60-92,5% en peso), el agente humectante (0,5-1,0% en peso cuando se usa), el bióxido de silicio (0,5-1,0% en peso) y la arcilla (balance) se mezclan en un recipiente apropiado. La mezcla se muele hasta un tamaño de partícula de por lo menos un d(90) de < 20 μ usando un mazo y molinos de chorro de aire según necesidad. El dispersante de prueba (0,1 g) se añade al agua de prueba (50 mL) en un vaso de precipitados y se agita 1-2 min. El polvo molido que contiene el material técnico (1,0 g) se añade a la solución del dispersante y se agita hasta cuando todo el polvo está mojado (2-5 min.). La mezcla se transfiere a un cilindro de 100 mL usando más agua de prueba para enjuagar el vaso de precipitados y luego se diluye hasta el volumen. El cilindro se tapa y se invierte diez veces, luego se deja decantar. Se lleva a cabo la inspección visual a t = 0,5, 1,0, 2,0 y 24 horas y se observa la cantidad de sedimento (en mL) se registra. Trazas de sedimento = "Tr" (ver la Tablas 7 y 8).

Los resultados generales frente a los controles se resumen en la Tabla 6; cuatro amidas se desempeñan por lo menos igual de bien que los controles. Los detalles de las pruebas individuales se dan en la Tabla 7 (incluido el agente humectante) y en la Tabla 8 (sin agente humectante).

Tabla 6. Desempeño como dispersante agrícola

Muestra	Calificación
C12-13	Superior
C10-13	Buena
C12-16	Buena
Mix-22	Buena
Control	Buena

Tabla 7. Pruebas de dispersantes agrícolas: No iónicos o aniónicos con el agente humectante incluido							
Resultados de sedimentación a 1 h; 24 h (mL)							
	agua de prueba, ppm	DF-200	DF-500	C10-13 (+ aniónico)	C12-13 (+ aniónico)	C12-16 (+ no iónico)	Mix-22 (+ aniónico)
Diuron	342	0,25-0,5; 1	Tr; 1	0,25-0,5; 1	0,5-1; 1	--	0,5-0,75; 1,5
	1000	0,5-1; 1-1,25	2-2,5; 2	5; 1,75-2	0,5-1; 1	--	0,5; 1,0
Clorotalonilo	342	0,25; 1,5	Tr; 1,25	0,5-0,75; 1-1,5	0,5-1; 1	--	1,25; 2,5-2,75
	1000	Tr; 1,75	5; 3,5	0,25-0,5; 1,5-1,75	1; 1	0,5-1; 1-1,25	1,25; 2,5
Imidacloprid	342	Tr; 1-1,5	Tr; 1,5-2	3-3,25; 2-2,25	1; 2	--	0,75-1; 2,25
	1000	Tr; 2	1-1,5; 3	3; 2,5	1; 2	--	0,75; 2,0
Tebuconazol	342	0; 1	Tr; 1	0; 0,5	0,5; 1	--	0,25-0,5; 1,0
	1000	0,5-1; 3,5-4	12; 5	0; 1	0,5-1; 1-1,5	--	0,25; 1,5
Atracina	342	Tr; 1	Tr; 1	0,25-0,5; 1	Tr; 1	--	0,25; 1,5-1,75
	1000	Tr; 2	7; 4	0,25-0,5; 1,75-2	Tr-0,25; 1	0,25-0,5; 2-2,25	0,25-0,5; 1,25
Calificación		control	control	buena	superior	buena	buena

Tabla 8. Pruebas de dispersantes agrícolas: Sin agente humectante					
Resultados de sedimentación a 1 h; 24 h (mL)					
	agua de prueba, ppm	DF-200	DF-500	C12-13	C12-16
Diuron	342	1; 2	0,5; 1-1,5	1; 1,25-1,5	0,5-0,75; 1-1,25

	1000	1; 2-2,5	0,5-0,75; 2	1; 1,5-1,75	0,75-1; 1-1,25
Clorotalonilo	342	0,25; 1-1,25	0,25; 1-1,25	0; 0,5-0,75	6; 5
	1000	0,25-0,5; 1,25-1,5	2; 3	0; 0,75-1	5; 4
Imidacloprid	342	Tr; 1-1,5	0,5-1; 2	0,25-0,5; 1	1,5-2; 2
	1000	Tr; 1-1,5	0,5-1; 2-2,5	1; 1-1,5	0,75-1; 1,5-1,75
Tebuconazol	342	Tr; 1,25	Tr; 1,5	1; 1-1,25	0,25; 2-2,25
	1000	Tr; 3	Tr; 3	10,5; 1-1,25	0,75-1; 3
Atracina	342	Tr-0,25; 1-1,5	0,5; 1	1; 1	1; 2-2,25
	1000	Tr-0,25; 1-1,5	6; 3	1; 1-1,25	4; 4
Calificación		control	control	superior	buna (inferior para atracina y clorotalonilo)

Pruebas de formulaciones de herbicidas hidrosolubles

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

Control: Paraquat (9,13 g de 43,8% de material activo) se añade a un vial de vidrio de 20 mL. Se añade un adyuvante conocido de la industria de paraquat (2,8 g) y se mezcla vigorosamente durante 10 seg. Se añade agua desionizada (8,07 g) y el mezclado se reanuda durante 30 seg. Se añade 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. Se permite que los cilindros se decanten 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 9 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 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 20 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 igual de buenas o mejores que el control sin separación después de una hora. Tres muestras de prueba se desempeñan igual de bien o mejor que el control en la prueba de estabilidad de la emulsión. Los resultados aparecen en la Tabla 9.

Tabla 9: Formulación de herbicida hidrosoluble: Estabilidad de la emulsión, mL separación										
	Aniónico			No iónico			Adyuvante			Calificación
Muestra de prueba	sol	1 h	24 h	sol	1 h	24 h	sol	1 h	24 h	
C10-14	S	0	0	D	Tr	Tr	S	0	0	buena
C10-26	S	0	0	D	0,5	0,5	S	0	0	buena
C12-29	S	0	0	D	0,5	0,5	S	0	0	buena
D=dispersable; S=soluble; I=insoluble; Tr=trazas										
Resultado de control: Solubilidad: D; 1 h: 0 mL; 24 h: Tr.										

Análisis de solventes agroquímicos: Solubilidad de activos

La potencia de la solvencia de solventes agroquímicos potenciales 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 2 a 2,2 g de muestra de solvente pesados 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, cinco composiciones de amida se desempeñan igual de bien que el control en esta prueba y una (Mix-59) es superior, como se anota en la Tabla 10 a continuación.

Tabla 10. Desempeño como solvente agrícola	
Muestra	Calificación
C10-25	Buena
C12-25	Buena
C16-14	Buena
Mix-59	Superior*
MTG-15	Buena*
UTG-15	Buena
Controles	Buena
* Se solidifica cerca de la temperatura ambiente	

Los resultados detallados aparecen en la Tabla 11, a continuación:

Tabla 11. Pruebas del solvente agrícola				
Solvente	2,4-D ácido	Imidacloprid	Trifluralin	Tebuconazol
C10-25	47,3	3,0	66,0	35,3
C12-25	41,7	2,0	61,5	31,2
C16-14	36,1	1,1	51,3	24,4
Mix-59 (1:1 con control)	42,3	2,1	60,6	31,8
MTG-15	33,6	1,0	44,4	23,6
UTG-15	38,0	1,0	58,5	24,6
palmitato/oleato de metilo	11,5	0	45,0	4,5
C12-C14 dimetilamida	38,2	1,9	64,0	32,2
N,N-dimetilcapramida	42,7	4,0	67,1	38,0

Laurato de metilo	11,2	0,6	58,8	5,9
Caprato/caprilato de metilo	14,8	0,6	69,9	10
Hidrocarburo aromático	0,6	1,0	78,9	4,2
N-metil-2-pirrolidona	39,5	29,3	78	62,2

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 el baldosín sucio con la esponja, 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, producto de 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 n-propílico de propilenglicol (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 no iónicas/anfotéricas reemplaza la muestra de prueba con Bio-Soft® EC-690 (alcohol etoxilado, Stepan, 1,0 g, nominalmente 90% de material activo).

Composición de la suciedad (basada en el método de Gardner ASTM D4488-95):

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).

Tabla 12. 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	3	54,6	61,4	64,3	68,4	72,2
Control	5	50,8	59,2	63,9	65,3	67,1
Control	6	51,2	57,6	62,7	62,6	66,0
Control	7	52,3	56,0	61,5	64,3	65,0
Control	18	62,2	67,6	70,4	71,7	71,7
Control	20	65,0	70,7	72,2	73,7	74,0

Tabla 13. Resultados de la prueba facilidad de lavado en línea recta de Gardner								
Muestras no iónicas (o de carga neta neutra) o anfotéricas								
			% promedio de limpieza					
Muestra	Con. #	Clase de compuesto	2	4	6	8	10	Calificación
C12-14	1	DETA quat sulfonato	58,0	65,7	68,5	69,0	69,4	superior
C10-14	6	DETA quat sulfonato	59,0	65,2	65,6	67,7	67,4	igual
C10-27	7	DEA amida	53,9	56,0	58,4	62,0	65,2	igual
C12-31	5	DEA amida	57,3	64,2	67,1	69,0	69,6	igual

Mix-23	20	C18 diDETA diquat sulfonato	58,9	68,2	69,0	71,0	71,2	igual
Mix-42	18	C18 diDEA amida	65,6	66,6	70,8	71,5	73,3	igual
Muestra aniónicas								
C10-26	3	DMA amida sulfonato	53,2	57,0	61,7	65,4	66,9	igual

La Tabla 13 muestra los resultados de seis muestras de prueba no iónicas o anfotéricas (quat sulfonatos y amidas) y una muestra aniónica (una amida sulfonato) que se desempeñaron tan bien o mejor que el control en la prueba de facilidad de lavado en línea recta de Gardner. Las corridas de control se resumen en la Tabla 12.

Formulaciones de desengrasantes industriales

Esta prueba mide la capacidad de un solvente de limpiar una suciedad grasosa de un baldosín de vinilo blanco. La suciedad es la misma que se usa en el método de Gardner ASTM D4488-95 A5, solo que se aplica al baldosín con una brocha. La prueba consiste en poner una gota del solvente de prueba sobre el baldosín sucio, esperar 10 segundos (muestras puras) o 30 segundos (diluidas), luego añadir una segunda gota adyacente a la primera, esperar el tiempo previsto, añadiendo una tercera gota, etc. Después de unos pocos minutos se detiene el goteo y el baldosín se enjuaga, fotografía y califica su limpieza frente a control puro y en formulación diluida.

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

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

Los resultados aparecen en la Tabla 14. En general las C10-C12 amidas superaron al control como solvente desengrasante cuando se examinaron puras y diluidas.

Tabla 14. Desempeño como un solvente en Desengrasantes industriales

Muestra	Clase de composición	Pura	Diluida
---------	----------------------	------	---------

C10-25	DMA amida	superior	superior
C12-25	DMA amida	igual	superior

Cuidado personal: Aplicación en limpieza

Las pruebas de viscosidad y agitación mecánica de espuma se usan para valorar el valor probable de un surfactante en particular como surfactante secundario en aplicaciones de limpieza para cuidado personal.

Todas las muestras experimentales se evalúan para medir su desempeño frente a un control (cocamida MEA).

Las curvas de viscosidad se generan preparando soluciones acuosas diluidas del material de prueba o de control (1,5% de contenido de activo) con 12% sulfato de éter laurílico de sodio (1) activo (SLES-1), luego midiendo viscosidad por medio de un viscosímetro Brookfield DV-1+. Se añade cloruro de sodio en incrementos (1-3% en peso) y viscosidad se registra en función del incremento de la concentración de NaCl. Un resultado “bueno” es una curva que muestra una construcción de viscosidad comparable a la de la muestra de control. Una calificación “superior” indica que la muestra construye viscosidad mucho más rápido que el control. Las propiedades de formación de espuma se evalúan usando una prueba de agitación mecánica de espuma. Las soluciones acuosas están compuestas por 12% de SLES-1 activo y el material de prueba o el control (1,5% de amida activa) se preparan. Las soluciones de muestra calculadas a 0,2% surfactante total de material activo se obtienen en lo sucesivo de las soluciones acuosas usando agua de la llave a 25°C. Una porción de 100,0 g de la solución se transfiere con cuidado a un cilindro graduado de 500 mL. Se añade aceite de ricino (2,0 g). El cilindro se tapa y se invierte mecánicamente diez veces, y entonces se deja decantar durante 15 s. Se registra la altura de la espuma. Después de 5 min., se registra la altura de la espuma otra vez. El experimento se repite sin el aceite de ricino. En un conjunto de experimentos, la base limpiadora contiene SLES-1 tanto en la corrida experimental como en la de control. En un segundo conjunto de experimentos, la base limpiadora contiene otro solvente aniónico ampliamente utilizado, es decir, una mezcla de metil 2-sulfolaurato de sodio y 2-sulfolaurato disódico, en vez del SLES-1. Un resultado “bueno” se registra cuando la solución que contiene el material de prueba se traduce en alturas de espuma que caen

dentro de ± 25 mL de la corrida de control. Resultados > 25 mL del control reciben una calificación superior; resultados < 25 mL del control reciben una calificación inferior.

Catorce materiales de prueba, identificados en la Tabla 15, muestran buen desempeño general en las pruebas de viscosidad y formación de espuma.

Tabla 15. Cuidado personal/Limpiador secundario					
Resultados de las pruebas de viscosidad y agitación de espuma					
Muestra	Construcción	Pruebas de	Muestra	Construcción	Pruebas de
	viscosidad	espuma		viscosidad	espuma
C12-25	Superior	Buena	PMTG-16	Buena	Buena
C12-30	Buena	Buena	PMTG-17	Buena	Buena
C12-31	Inferior	Buena	PMTG-18	Buena	Buena
C12-38	Buena	Buena	PUTG-15	Buena	Buena
C16-14	Buena	Buena	PUTG-17	Buena	Buena
MTG-15	Inferior	Buena	PUTG-18	Buena	Buena
MTG-16	Inferior	Buena			
MTG-17	Buena	Buena	Control	Buena	Buena
Control = cocamida MEA					

Cuidado personal/Jabón antibacterial para las manos:

Método para determinar el beneficio de intensificación de espuma

El volumen de 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 un jabón antibacterial para las manos base.

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).

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%, una concentración 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) para el 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.

Tres materiales de prueba, identificados en la Tabla 16, muestran buen desempeño general en las pruebas del jabón antibacterial para las manos.

Tabla 16. Desempeño en un jabón antibacterial para las manos frente al control	
Muestra	Calificación
C10-13	Buena
C12-13	Buena
C12-14	Buena

Acondicionadores para el pelo: Procedimiento para la evaluación de la facilidad de peinado en mojado

Se preparan mechones de pelo (longitudes de 25 cm, 2-3 g) usando un tipo de pelo consistente y uniforme (doblemente decolorado, rubio). Los mechones se lavan colectivamente con champú con una solución de lauril sulfato de sodio activa al 15%. Se tiene la precaución de evitar un grado excesivo de enredo durante el lavado con champú. Los mechones se enjuagan hasta que están limpios con agua de la llave a 40°C. El proceso se repite para simular una aplicación doble de champú. Los mechones se

separan y se marcan para las pruebas. Se aplica la preparación de acondicionador, trátase del material de prueba o de control (es decir, el acondicionador de base) (2,0 cm3) a cada mechón limpio y mojado con una jeringa. El acondicionador de base contiene alcohol cetílico (2,0%), hidroxietilcelulosa (0,7%), cloruro de cetrimonio (1,0%), cloruro de potasio (0,5%) y agua (c.s.p. 100%). Las muestras de prueba se formulan como un aditivo al 2% en peso (activos) del acondicionador de base.

El acondicionador se aplica a todo el pelo durante un minuto con movimientos descendentes de los dedos. Los mechones se enjuagan minuciosamente hasta que quedan limpios bajo agua de la llave a 40°C. El exceso de agua se escurre de cada mechón para simular el secado con toalla. El pelo se peina primero en mojado. Se evalúa la facilidad de peinado en las muestras de prueba y el acondicionador de base y se asignan calificaciones cualitativas a las muestras de prueba en comparación a los resultados con acondicionador de base solamente. La mejoría del acondicionamiento de la base por el aditivo de amida es el criterio de éxito técnico en esta etapa y sirve de base para una calificación superior. Un desempeño igual o menor frente al acondicionador de base recibe una calificación inferior. Los resultados aparecen en la Tabla 17.

Tabla 17. Desempeño de facilidad de peinado en mojado de acondicionadores para el pelo

Muestra	Resultado
C12-15	Superior
Acondicionador de base	Bueno

Desempeño de limpieza en agua fría de detergentes compactos para lavado de la ropa

Este método evalúa el desempeño general de limpieza en agua fría (15°C) de una fórmula de detergente para lavado de la ropa que comprende una mezcla concentrada de surfactantes aniónicos y no iónicos, un reforzador de detergencia, C16 MES y una muestra de experimentación. Las formulaciones se preparan como se describe a continuación. La muestra de experimentación se examina determinar su capacidad de mejorar el desempeño limpiador general con respecto a la cocamida DEA.

Preparación de la mezcla concentrada:

Se combina primero agua desionizada (90% de la cantidad total requerida) y se mezcla a 50°C con Bio-Soft® S-101 (ácido dodecibencenosulfónico, 3,27% en peso, producto de Stepan). Se añade hidróxido de sodio (solución al 50% en agua) hasta un pH

de 11 (cerca de 24% de la cantidad total de 4% en peso requerida). Se añade ácido cítrico (solución al 50% en agua, 6,2% en peso), seguido de trietanolamina (3,45% en peso). Se añade lentamente Bio-Soft® EC-690 (laureth-7, 90% activos, 27,8% en peso, producto de Stepan). El pH se ajusta al intervalo de 7,8 a 8,4, deseado 8,1 con la solución remanente de hidróxido de sodio en agua. Se añade xilenosulfonato de sodio (40% activos, 4,30% en peso), seguido de un preservativo y el resto del agua desionizada (c.s.p. 100% en peso).

Preparación de un detergente Ultra para el lavado de la ropa con C16 MES y la mezcla:

Se carga agua desionizada (c.s.p. 100% en peso) a 55-60°C. Se añade la mezcla concentrada que se preparó arriba (58,0% en peso) mientras se mantiene una temperatura entre 50°C y 60°C. El C16 MES (87% activos, 10,34% en peso) se añade lentamente y se deja disolver. La mezcla entonces se deja enfriar a 35°C. La muestra de experimentación o estándar de cocamida DEA (5,0% en peso) se añade luego lentamente y el mezclado continúa hasta cuando el lote es homogéneo.

Evaluación de la limpieza en agua fría:

Se carga detergente para lavar la ropa (30 g, ver Parte A) se carga a la lavadora, seguida de retazos de telas sucias/manchadas que se adhieren a fundas para almohada. Temperatura del lavado: 15°C. Enjuague: 15°C. Los retazos se desprenden de las fundas de almohada, se secan y se planchan. Los retazos se examinan para medir los valores $L^* a^* b^*$, 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 de detergente estándar para lavar la ropa predeterminada (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.

Se usan los siguientes retazos de tela con suciedad/manchas estándar: polvo de sebo sobre algodón (DSC); sebo bovino (BT); arcilla de caolín y lana grasa sobre poliéster (WFK 30C), hierba sobre algodón (CG); mora azul sobre algodón (BC); cacao sobre algodón (EMPA 112); y sangre/tinta/leche sobre algodón (EMPA 116). 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.

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 una estantería 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:

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

$$\Delta SEI = SRI_{muestra} - SRI_{estándar}$$

Una muestra de prueba, C12-30, supera al control en la prueba de limpieza en agua fría (ver la Tabla 18).

Tabla 18. Desempeño en limpieza en agua fría:	
Valores de ΔSRI v. cocamida DEA en una formulación de C16 sulfonato de éster metílico (MES)	
Valores de ΔSRI	
muestra de prueba	C12-30
polvo de sebo sobre algodón (DSC)	-0,6
sebo bovino (BT)	1,9
pigmento/lanolina (WFK 30C)	0,0
mora azul sobre algodón (BC)	2,5
cacao sobre algodón (EMPA 112)	0,3
sangre/tinta/leche sobre algodón (EMPA 116)	-0,5
hierba sobre algodón (CG)	-0,5
calificación general	Superior

Productos para yacimientos petrolíferos: Dispersantes de parafina

Prueba de tamizaje de asfaltenos

Durante la estimulación con ácido de un pozo de petróleo, se bombea una mezcla de HCl, HF e inhibidor de la corrosión por la perforación abajo, se deja reposar y luego se extrae por bombeo. Durante la transferencia del ácido, se desarrollan pequeñas cantidades de cloruro de hierro en la solución ácida. Una vez que la mezcla ácida disuelve las escamas y depósitos en la perforación, el petróleo crudo comienza a fluir y se mezcla con la solución ácida en el pozo. El petróleo crudo se puede solidificar después de la acidificación y los asfaltenos se han asociado con el problema. Así pues, por lo común se adicionan dispersantes al ácido para prevenir la solidificación.

Método de prueba:

Se hace una solución concentrada de ácido contaminado con hierro mediante la adición de FeCl_3 al 1% a una solución de HCl al 15%. La muestra dispersante que se va a examinar (0,2% en peso) se añade a la solución concentrada de ácido (7,5 mL). Se carga un vial de 15 mL con la mezcla ácido/dispersante y petróleo crudo (2,5 mL) y el vial se agita vigorosamente durante 30 seg. Se registra la apariencia inicial. Después de reposar a temperatura ambiente durante 1 h, la apariencia se vuelve a anotar.

El vial se pone en un horno (50°C) durante 24 h y se registra su apariencia. El vial se deja enfriar a temperatura ambiente y la apariencia se vuelve a anotar. Por último, después de 24 h a temperatura ambiente, la apariencia se vuelve a anotar. Se corre una muestra de blanco que contiene petróleo crudo y solución ácida pero no dispersante. También se corre una muestra de control que contiene cloruro de amidoamina trimetilamonio de soya como dispersante. Se corre también otra muestra que contiene una mezcla 1:1 del dispersante de prueba y cloruro de amidoamina trimetilamonio de soya.

Una muestra, C18-66, proporciona superior desempeño como dispersante de parafina.

Inhibición de la corrosión en yacimientos petrolíferos: Procedimiento de resistencia a la polarización

La resistencia a la polarización se realiza en salmuera NACE diluida (3,5% en peso NaCl; 0,111% en peso $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 0,068% en peso $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) bajo condiciones dulces (rocío de CO_2) a 50°C. El electrodo de trabajo es cilíndrico, hecho de acero C1018 y gira a 3000 rpm. El contra-electrodo es un alambre de platino. La referencia es un electrodo de cloruro mercurioso con un puente interno de sal. Se establece una tasa de corrosión a lo largo de un periodo de por lo menos 3 h.

Una vez que se ha establecido el valor inicial, se inyecta el inhibidor de corrosión y se recogen los datos del resto del periodo de prueba. La concentración deseada del inhibidor es 0,00011-0,0010 mEq/g activo. Detalles del software: El retardo inicial está encendido a 1800 s con 0,05 mV/s de estabilidad; intervalo: -0,02 a +0,02V; velocidad de barrido: 0,1mV/s; periodo de muestreo: 1 s; recolección de datos: ~24 h. La tasa final de corrosión es un promedio de las últimas 5-6 h de recolección de datos. La tasa de protección se calcula a partir de:

$$\text{Tasa de protección} = \frac{(\text{Tasa inicial de protección[no inhibidor]} - \text{Tasa final de protección [con inhibidor]}) * 100}{\text{Tasa inicial de protección [no inhibidor]}}$$

Como se muestra en la Tabla 19, dos muestras de prueba muestran desempeño general como inhibidores de corrosión que igualan al del control.

Tabla 19. Desempeño en inhibidores de corrosión EOR				
	Tasa de protección (%)			
Muestra	Dosis baja	Dosis media	Dosis alta	Calificación general
Estándar industria A	85	85	80	
Control B	66	83	76	
Control C	97	98	97	
Control D	90	98	85	
C10-16	92	88	89	buena
C12-16	87	87	87	buena

Desempeño como aditivo para pinturas

Formulación de la pintura:

Se carga una lechada de bióxido de titanio (Dupont Ti-Pure® R746) en un recipiente, seguida de agua desionizada y propilenglicol y el contenido se mezcla (500 rpm). Se añaden látex (49% sólidos) y preservativo (Acticide® GA, producto de Thor). Se carga lentamente espesante (Acrysol™ SCT-275, producto de Dow, 0,3%) por debajo de la superficie líquida con jeringa. El pH se ajusta a 9,0 usando solución de hidróxido de amonio. El lote se mezcla durante 30 minutos y luego se dejan reposar durante por lo

menos 2 h. El lote se vuelve a mezclar suavemente y una porción (240 g) se transfiere a un vaso de precipitados de 400 mL.

Se añaden solvente (C18 amida) y derivado (1,76% activo con base en sólidos de látex) y se mezclan a 650 rpm. La viscosidad se ajusta a un KU inicial de 90 con más espesante. La pintura se cubre y el KU final se mide después de 24 h. Su valor cae dentro del intervalo de 93-100 KU y no varía con respecto a la medición original en más de 5 KU.

Ejemplo de formulación: TiO_2 (base sólida): 24,35% en peso; agua: 46,39% en peso; propilenglicol 2,59% en peso; látex (base sólida) 22,76%; hidróxido de amonio: 0,04% en peso; preservativo: 0,10% en peso; aditivo de control (solvente): 1,14% en peso; derivado (100% sólidos): 0,40% en peso; espesante: 2,23% en peso. PVC: 22,1%. VOC: <50 g/L. KU Final: 98,6.

Resistencia al fregado en mojado/ ASTM 2486 Modificado:

Resistencia al fregado en mojado con base en una versión modificada de ASTM-2486-00, método B; modificada a % de pérdida de peso, se lleva a cabo para cada formulación de la pintura. Las pinturas se aplican a paneles plásticos Leneta P-121-10N usando un aplicador de película mojada de 10 mm de 13 cm de ancho y se seca bajo condiciones ambiente durante cinco días antes de la prueba. Los paneles recubiertos se cortan en tiras (16,5 cm x 5,7 cm, dos por aplicación). Las tiras se pesan antes de las pruebas. Se ponen dos muestras a la vez sobre un probador de fregado de Gardner Company con una brecha de aproximadamente 5 cm entre las muestras y con los paneles asegurados a la máquina con cinta. Se pone un espaciador sobre las muestras para mantener el trayecto del cepillo de fregar y las muestras se vuelven a asegurar. Un cepillo de fregar (8 cm x 3 cm), previamente acondicionado en agua a temperatura ambiente, se inserta dentro del mango. El compuesto de fregado (10 g, suministrado por Leneta Company como "Compuesto de fregado ASTM-2486") se aplica uniformemente al cepillo. Se pone agua (5 g) dentro de la brecha entre las muestras.

Las muestras se examinan durante 1200 ciclos. Se vuelven a aplicar compuesto de fregado (10 g) y agua (5 g) cada 300 ciclos. Las tiras se enjuagan en agua tibia y se secan durante 24 h. Las tiras se vuelven a pesar y se determina el % de recubrimiento removido.

Resistencia al fregado en mojado/ Método de calce ASTM 2486

Se usa el procedimiento que se describió arriba, excepto que se añade un calce (aceptado por ASTM) antes de aplicar las tiras de paneles recubiertos. Se determinan visualmente los ciclos hasta la falla.

Determinación de lustre – 60°/20° – ASTM D523

Las pinturas se aplican a paneles plásticos Leneta P-121-10N usando un aplicador de película húmeda (13 cm x 10 mil) y se secan bajo condiciones ambiente durante 5 días antes de las pruebas. El lustre se mide con un medidor de lustre aceptado por ASTM (Gardco).

Resultados: Una muestra, C10-12, es superior como aditivo para pinturas (ver la Tabla 20).

Tabla 20. Desempeño como aditivo para pinturas de látex					
	Lustre 60°	Lustre 20°	% recubrimiento removido, fregado	Fregado con calce, ciclos hasta la falla	Calificación
Control 2	54,8	11,5	2,12	696	--
C10-12	43,6	8,1	1,57	764	superior
Control 2 = C12 dimetilamida					

Desempeño como solvente de coalescencia para un látex de todo acrílico

Un polímero de látex acrílico (49% sólidos) se carga en un frasco y se mezcla con una muestra de prueba hasta un nivel del 5% a base de sólidos de látex (0,6 g para una muestra del 100% de activo) durante por lo menos 16 h. Se funde una película sobre un instrumento Rhopoint MFFT 90 que se ajusta para un gradiente de temperatura de superficie de 0°C a 180°C. Se determina la mínima temperatura de formación de película (MFFT) de la mezcla. Las muestras de prueba se evalúan bien sea como el único solvente o como mezclas 60:40 (solvente de control a muestra de prueba). Las muestras de control también se analizan, incluidos el látex solo y el látex más solvente de control. Los resultados aparecen en la Tabla 21.

Tabla 21. Desempeño como solvente de coalescencia				
	Látex, g	Solvente, g	MFFT, °C	Calificación
Control solo látex	25	0	13,3	--
Látex + solvente control	25	0,6	3,2	--
Látex + 60:40 control/PMTG-15	25	0,6	3,8	igual
Control solo látex	25	0	13,3	--
Látex + solvente control	25	0,6	3,8	--
Látex + 60:40 control/MTG-15	25	0,6	3,2	igual
Látex + MTG-15	25	0,6	5,4	igual
Control solo látex	25	0	14,2	--
Látex + solvente control	25	0,62	4,3	--
Látex + Mix-59	25	0,62	5,4	igual
Control = C18 dimetilamida				

Desempeño como solvente de coalescencia en una pintura de látex

Se carga una lechada de bióxido de titanio (Dupont Ti-Pure® R746) en un recipiente, seguida de agua desionizada y propilenglicol y el contenido se mezcla (500 rpm). Se añaden látex (49% sólidos) y preservativo (Acticide® GA, producto de Thor).

Se carga lentamente espesante (Acrysol™ SCT-275, producto de Dow, 0,3%) por debajo de la superficie líquida con jeringa. El pH se ajusta a 9,0 usando solución de hidróxido de amonio. El lote se mezcla durante 30 minutos y luego se dejan reposar durante por lo menos 2 h. El lote se vuelve a mezclar suavemente y una porción (240 g) se transfiere a un vaso de precipitados de 400 mL. Los derivados se añaden como el solvente a un nivel de 2-5% a base de sólidos de látex y se mezclan a 650 rpm. La viscosidad se ajusta a 90KU con más espesante. La pintura se cubre y la viscosidad se mide después de 24 h. Su valor cae dentro del intervalo de 93-100 KU y no varía con respecto a la medición original en más de 5 KU.

Ejemplo de formulación, Co-solvente al 2% con C18 amida: TiO₂ (base sólida): 24,50% en peso; agua: 46,66% en peso; propilenglicol 2,60% en peso; látex (base sólida) 22,89%; hidróxido de amonio: 0,04% en peso; preservativo: 0,10% en peso; aditivo de control: 0,68%; derivado (100% sólidos): 0,46% en peso; espesante: 2,07% en peso. PVC: 22,1%. VOC: < 50 g/L. KU Final: 103,7.

Ejemplo de formulación, 5% solvente, solo derivado: TiO₂ (base sólida): 24,43% en peso; agua: 46,54% en peso; propilenglicol 2,60% en peso; látex (base sólida) 22,84%; hidróxido de amonio: 0,05% en peso; preservativo: 0,10% en peso; derivado: 1,14% en peso; espesante: 2,30% en peso. PVC: 22,1%. VOC: < 50 g/L. KU Final: 97,7.

Resultados: cuatro de las muestras examinadas se desempeñan igual de bien que el o los solventes de control en una pintura de látex. Ver la Tabla 22.

Tabla 22. Desempeño como solvente de coalescencia en una pintura				
	Lustre 60º	Lustre 20º	% revestimiento removido x fregado	Calificación
C18 Amida	54,8	11,5	2,12	--
PMTG-15 (50%); C18 Amida (50%)	52,2	9,8	2,01	igual
MTG-15	52,4	10	2,07	igual
C18 Amida	64,9	18,1	2,47	--
C12 Amida	67,6	21,3	2,41	--
C12-25	66,6	19,7	2,54	igual
C18 Amida	60,9	15,1	1,81	--
Mix-59	61,7	15,9	1,87	igual

En otro caso de una prueba para evaluar solventes de coalescencia, se usa el análisis termogravimétrico (TGA) para determinar el contenido de VOC de una muestra de prueba comparado con el de un solvente de control. El instrumento se fija para medir la pérdida de peso en el curso de 60 minutos a 110°C. La muestra de prueba C12-25 da un valor de 4,49% VOC, comparada con 4,20% para la muestra de control, una C12 dimetilamida. Esto indica igual desempeño de C12-25 frente al control.

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), se añade una cantidad igual de mezcla de reactivo BacTiter-Glo™ 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:

% muertes = [1-(Prom. RLU de pozos experimentales – Prom RLU de pozos iniciales de control)]/80000

Como se muestra en la Tabla 23, una composición examinada se desempeña igual de bien que el control cuando se examina como un antimicrobiano activo.

Tabla 23. 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	25,5	18,3	50,2	46,6	
C12-13	27,1	13,7	48,3	33,1	buena

Control = cloruro de dimetilbencilamonio
--

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

Reivindicaciones

Lo que se reivindica es:

1. Una amida grasa 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 amoníaco o una amina primaria o secundaria.
2. Un derivado obtenido como resultado de uno o más de entre reducción, cuaternización, sulfonatación, alcoxilación, sulfatación y sulfitación de la amida de la reivindicación 1.
3. La amida de la reivindicación 1 que se caracteriza porque el ácido o derivado estérico reactante tiene por lo menos 1 mol% de trans- $\Delta 9$ insaturación.
4. La amida de la reivindicación 1 que se caracteriza porque la amina tiene por lo menos un átomo N u O enlazado a un carbono que es beta o gamma al átomo de N de la amina.
5. La amida de la reivindicación 1 que tiene la fórmula:
$$R^1CO-NR_2R_3$$

donde R^1 es $R^4-C_9H_{16}-$ o $R^5O_2C-C_{16}H_{30}-$; R^4 es hidrógeno o C_1-C_7 alquilo; R^5 es alquilo sustituido o no sustituido, arilo, alqueno, oxialquilo, polioxialquilo, éster de glicerilo o un catión mono o divalente; y cada uno de R^2 y R^3 son independientemente H, C_1-C_6 alquilo o $-CH_2CH_2OR_6$ donde R^6 es H o C_1-C_6 alquilo.
6. La amida de la reivindicación 1 que se caracteriza porque la amina se selecciona de entre el grupo compuesto por etanolamina, N-metiletanolamina y dietanolamina.
7. La amida de la reivindicación 1 que se caracteriza porque la amina es 2-aminoetiletanolamina (AEEA) y la amida es un éster de imidazolina.
8. La amida de la reivindicación 1 que se caracteriza porque la amina es dietilentriamina (DETA) y la amida es una amida imidazolina.
9. La amida de la reivindicación 1 que se caracteriza porque el derivado estérico es un triglicérido modificado obtenido por la autometátesis de un aceite natural.

10. La amida de la reivindicación 9 que se caracteriza porque el aceite natural se selecciona de entre el grupo compuesto por aceite de soya, aceite de palma, aceite de colza, aceite de algas y mezclas de los mismos.
11. La amida de la reivindicación 1 que se caracteriza porque el derivado estérico es un triglicérido insaturado obtenido por la metátesis cruzada de un aceite natural con una olefina.
12. La amida de la reivindicación 11 que se caracteriza porque el aceite natural se selecciona de entre el grupo compuesto por aceite de soya, aceite de palma, aceite de colza, aceite de algas y mezclas de los mismos y la olefina es una C2-C8 α -olefina o una C4-C9 olefina interna.
13. La amida 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. La amida 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 C14 monoinsaturado.
15. La amida de la reivindicación 1 que se caracteriza porque el ácido C10-C17 monoinsaturado o derivado estérico comprende a C10 y un ácido o derivado estérico C16 monoinsaturado.
16. Un emulsionante aniónico para composiciones agrícolas que comprende la amida grasa de la reivindicación 1.
17. Un emulsionante aniónico para composiciones agrícolas que comprende el derivado de la amida grasa de la reivindicación 2.
18. Un emulsionante aniónico para composiciones agrícolas que comprende la amida grasa de la reivindicación 1.
19. Un emulsionante aniónico para composiciones agrícolas que comprende el derivado de la amida grasa de la reivindicación 2.
20. Un dispersante para composiciones agrícolas que comprende la amida grasa de la reivindicación 1.
21. Un dispersante para composiciones agrícolas que comprende el derivado de la amida grasa de la reivindicación 2.
22. Una composición herbicida hidrosoluble que comprende la amida grasa de la reivindicación 1.

23. Una composición herbicida hidrosoluble que comprende el derivado de la amida grasa de la reivindicación 2.
24. Un solvente agrícola que comprende la amida grasa de la reivindicación 1.
25. Un solvente agrícola que comprende el derivado de la amida grasa de la reivindicación 2.
26. Una composición antimicrobiana que comprende la amida grasa de la reivindicación 1.
27. Una composición antimicrobiana que comprende el derivado de la amida grasa de la reivindicación 2.
28. Un limpiador acuoso de superficies duras que comprende la amida grasa de la reivindicación 1.
29. Un limpiador acuoso de superficies duras que comprende el derivado de la amida grasa de la reivindicación 2.
30. Un limpiador industrial de superficies duras que comprende la amida grasa de la reivindicación 1.
31. Un limpiador industrial de superficies duras que comprende el derivado de la amida grasa de la reivindicación 2.
32. Una fórmula de detergente para lavar la ropa que comprende la amida grasa de la reivindicación 1.
33. Una fórmula de detergente para lavar la ropa que comprende el derivado de la amida grasa de la reivindicación 2.
34. Un champú o acondicionador para el pelo que comprende la amida grasa de la reivindicación 1.
35. Un champú o acondicionador para el pelo que comprende el derivado de la amida grasa de la reivindicación 2.
36. Un limpiador personal o jabón para manos que comprende la amida grasa de la reivindicación 1.
37. Un limpiador personal o jabón para manos que comprende el derivado de la amida grasa de la reivindicación 2.
38. Un inhibidor de corrosión para usar en aplicaciones de yacimientos petrolíferos que comprende la amida grasa de la reivindicación 1.
39. Un inhibidor de corrosión para usar en aplicaciones de yacimientos petrolíferos que comprende el derivado de la amida grasa de la reivindicación 2.

- 40. Un dispersante de parafina para usar en aplicaciones de yacimientos petrolíferos que comprende la amida grasa de la reivindicación 1.
- 41. Un dispersante de parafina para usar en aplicaciones de yacimientos petrolíferos que comprende el derivado de la amida grasa de la reivindicación 2.
- 42. Una pintura o composición de aditivo de recubrimiento que comprende la amida grasa de la reivindicación 1.
- 43. Una pintura o composición de aditivo de recubrimiento que comprende el derivado de la amida grasa de la reivindicación 2.

RESUMEN DE LA REVELACIÓN

Se revelan composiciones de amidas grasas y sus derivados. Las amidas grasas comprenden un producto de la reacción de un ácido C10-C17 monoinsaturado derivado de la metátesis, el ácido octadeceno-1,18-dioico o sus derivados estéricos con una amina primaria o secundaria. También se incluyen los derivados obtenidos por reducción, cuaternización, sulfonatación, alcoxilación, sulfatación y sulfitación de la amida grasa. El reactante de la amina puede ser dietilentriamina o (2-aminoetil) etanolamina, los cuales proporcionan amidas o ésteres de imidazolina, respectivamente. En un aspecto, el derivado estérico del ácido C10-C17 monoinsaturado o ácido octadeceno-1,18-dioico es un éster alquílico bajo. En otros aspectos, el derivado estérico es un triglicérido modificado obtenido por la autometátesis de un aceite natural o un triglicérido insaturado obtenido por la metátesis cruzada de un aceite natural con una olefina. Las composiciones son valiosas para limpiadores, tratamiento de textiles, acondicionamiento del cabello, cuidado personal, composiciones antimicrobianas, usos agrícolas y aplicaciones en yacimientos petrolíferos.