



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112014026539-9 B1



(22) Data do Depósito: 13/03/2013

(45) Data de Concessão: 01/06/2021

(54) Título: DERIVADO DE SULFATO, COMPOSIÇÃO DE SULFATO, PROCESSO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE SULFATO

(51) Int.Cl.: C11D 1/28.

(30) Prioridade Unionista: 24/04/2012 US 61/637,607.

(73) Titular(es): STEPAN COMPANY.

(72) Inventor(es): DAVID R. ALLEN; MARCOS ALONSO; MARY BEDDAOUI; RANDAL J. BERNHARDT; AARON BROWN; SCOTT DILLAVOU; XUE MIN DONG; WILMA GORMAN; JOHN C. HUTCHISON; GARY LUEBKE; RENEE LUKA; FRANZ LUXEM; ANDREW D. MALEC; RONALD A. MASTERS; DENNIS S. MURPHY; NICHOLAS PENDLETON; IRMA RYKLIN; PATTI SKELTON; BRIAN SOOK; CHRIS SPAULDING; KRISTA TURPIN; GREGORY WALLACE; MICHAEL WIESTER; PATRICK SHANE WOLFE.

(86) Pedido PCT: PCT US2013031049 de 13/03/2013

(87) Publicação PCT: WO 2013/162736 de 31/10/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 23/10/2014

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE SULFATO, DERIVADO DE SULFATO, PROCESSO PARA FAZER UM SULFATO DE ÁLCOOL GRAXO INTERNAMENTE MONOINSATURADO, DISPERSANTE PARA COMPOSIÇÕES AGRÍCOLAS, COMPOSIÇÃO DE HERBICIDA SOLÚVEL EM ÁGUA, EMULSIFICANTE ANIÔNICO PARA COMPOSIÇÕES AGRÍCOLAS, LIMPADOR AQUOSO DE SUPERFÍCIES DURAS, LIMPADOR PESSOAL, ESPUMANTE, ADITIVO DE ESPUMA OU DISPERSANTE PARA USO EM GESSO, CONCRETO OU APLICAÇÕES DE COMBATE A INCÊNDIOS, ESPUMANTE DE POÇO DE GÁS PARA USO EM APLICAÇÕES DO CAMPO PETROLÍFERO, DETERGENTE LÍQUIDO DE LIMPEZA LEVE, DETERGENTE PARA ROUPAS E COMPOSIÇÃO SURFACTANTE PARA USO EM RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO E EM POLIMERIZAÇÃO DE EMULSÃO. Derivados de sulfato e sulfonato de álcoois graxos insaturados, processos para sua fabricação e métodos de uso são divulgados. Em um aspecto, uma composição de álcool graxo monoinsaturado é feita reduzindo-se um éster de alquil monoinsaturado derivado de metátese. A composição de álcool graxo é então convertida em um derivado de sulfato ou sulfonato por um ou mais dentre alcoxilação, sulfatação, sulfonação e sulfitação. São de interesse particular os derivados de sulfato e sulfato de éter. Estudos microscópicos indicam que os sulfatos de sódio insaturados em particular têm uma fase lamelar que deverá possibilitar a formulação a altos níveis de ingredientes ativos. Composições de sulfato compreendendo de 40 a 60% em (...).

RELATÓRIO DESCRITIVO

DERIVADO DE SULFATO, COMPOSIÇÃO DE SULFATO, PROCESSO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE SULFATO

CAMPO DA INVENÇÃO

[0001] A invenção trata geralmente de derivados de alcoóis graxos insaturados em que os alcoóis graxos insaturados são feitos de matéria-prima derivada de metátese.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[0002] Derivados de alcoóis graxos, em particular sulfatos e sulfatos de éter, são surfactantes versáteis. Eles são usados por uma vasta gama de indústrias e para usos finais, incluindo cuidados pessoais, lavagem de vestuário e limpeza, polimerização de emulsão, usos agrícolas, aplicações em campo de petróleo, composições industriais e espumantes especiais.

[0003] Alcoóis graxos são normalmente feitos reduzindo-se os ácidos graxos ou ésteres correspondentes, tipicamente por hidrogenação catalítica. Frequentemente, o catalisador inclui zinco ou cobre e cromo. A Patente No. US 5,672,781, por exemplo, usa um catalisador CuCrO_4 para hidrogenar ésteres de metil a partir de óleo de amêndoa de palma, que tem insaturação substancial, a fim de produzir uma mistura de alcoóis graxos compreendendo cerca de 52% em peso de álcool oleílico, um álcool graxo monoinsaturado. Para exemplos adicionais, vide Patentes US Nos. 2,865,968; 3,193,586; 4,804,790; 6,683,224; e 7,169,959.

[0004] Os ácidos graxos ou ésteres usados para fazer alcoóis graxos e seus derivados normalmente são feitos por hidrólise ou transesterificação de triglicerídeos, os quais são tipicamente gorduras animais ou vegetais. Consequentemente, a porção gordurosa do ácido ou éster normalmente terá 6-22 carbonos com uma mistura de cadeias saturadas e internamente insaturadas. Dependendo da fonte, o ácido graxo ou éster frequentemente tem uma preponderância de componente C_{16} a C_{22} . Por exemplo, a

metanólise de óleo de soja provê os ésteres metil saturados de ácidos palmíticos (C₁₆) e esteáricos (C₁₈) e os ésteres metil insaturados de ácidos oleicos (C₁₈ mono-insaturado), linoleicos (C₁₈ di-insaturado) e α -linoleicos (C₁₈ tri-insaturados). A insaturação nesses ácidos tem configuração ou predominantemente ou exclusivamente *cis*-.

[0005] Melhorias recentes em catalisadores de metátese (vide J.C. Mol, Green Chem.4 (2002) 5) proveem uma oportunidade de gerar extensão de cadeia reduzida, matérias-primas monoinsaturadas, as quais são valiosas para a fabricação de detergentes e surfactantes, de óleos naturais ricos em C₁₆ a C₂₂ tais como óleo de soja ou óleo de palma. Óleo de soja e óleo de palma podem ser mais econômicos que, por exemplo, óleo de coco, que é um material inicial tradicional na fabricação de detergentes. A metátese repousa na conversão de olefinas em novos produtos por ruptura e reformulação de ligações duplas carbono-carbono mediadas por complexos de carbeno de metais de transição. A auto-metátese de um éster graxo insaturado pode prover uma mistura de contrapeso de material iniciador, um hidrocarboneto internamente insaturado e um diéster insaturado. Por exemplo, metil oleato (metil *cis*-9-octanodecenoato) é parcialmente convertido em 9-octadeceno e dimetil 9-octadeceno-1, 18-dioato, com ambos os produtos consistentes predominantemente nos isômeros *trans*-. A metátese isomeriza com eficácia a ligação dupla de metil oleato *cis*- para dar uma mistura de contrapeso de isômeros *cis*- e *trans*- tanto no material iniciador "não convertido" quanto nos produtos de metátese, com predominância dos isômeros *trans*-.

[0006] A metátese cruzada de ésteres graxos insaturados com olefinas gera novas olefinas e novos ésteres insaturados que podem ter extensão de cadeia reduzida e que podem ser difíceis de fazer de outro modo. Por exemplo, metátese cruzada de metil oleato e 3-hexeno provê 3-dodeceno e metil 9-dodecenoato (vide também Patente No US. 4,545,941). Olefinas terminais são alvos sintéticos particularmente desejáveis, e Elevance

Renewable Sciences, Inc. descreveu recentemente uma maneira melhorada de prepará-las por metátese cruzada de uma olefina interna e uma α -olefina na presença de um catalisador rutênio alquilideno (vide Pedido de Patente US Publ. No. 2010/0145086). Uma diversidade de reações de metátese cruzada envolvendo uma α -olefina e um éster graxo insaturado (como a fonte interna de olefina) são descritas. Assim, por exemplo, a reação de óleo de soja com propileno seguida de hidrólise dá, dentre outras coisas, 1-deceno, 2-undecenos, 9-ácido decenoico e 9-ácido undecenóico. Apesar da disponibilidade (a partir da metátese cruzada de óleos naturais e olefinas) de ésteres graxos insaturados possuidores de extensão de cadeia reduzida e/ou configuração predominantemente *trans*- da insaturação, derivados sulfatados e sulfonados dos alcoóis graxos insaturados parecem ser desconhecidos.

[0007] Em suma, fontes tradicionais de ácidos graxos e ésteres usados na fabricação de alcoóis graxos insaturados e seus derivados de sulfato e éter de sulfato geralmente têm isômeros predominantemente (ou exclusivamente) *cis*- e carecem de porções graxas insaturadas de cadeia curta (por exemplo, C₁₀ ou C₁₂). A química da metátese provê uma oportunidade para gerar precursores possuidores de cadeias mais curtas e, majoritariamente, isômeros *trans*-, os quais podem conceder desempenho melhorado quando os precursores são convertidos a composições a jusante (por exemplo, em surfactantes).

[0008] A sulfatação de alcoóis produz sulfatos de álcool, os quais têm um grupo C-O-SO₃X, em que C é tipicamente um metal alcalino ou íon amônio de uma etapa de neutralização subsequente. A sulfonação de hidrocarbonetos insaturados dá sulfonatos, os quais têm um grupo C-SO₃X. Quando um álcool insaturado é o material iniciador, o sulfato insaturado pode ser produzido sob algumas condições (vide, por exemplo, WO91/13057). Com outros reagentes, a sulfatação do álcool e a sulfatação de ligação dupla de carbono-carbono podem competir, com a maior parte do produto de

reação resultante de sulfatação, embora a natureza dos subprodutos sulfonados não seja geralmente bem compreendida (vide, por exemplo, Patente No US. 5,446,188). Por causa das reações laterais em competição, alcoóis insaturados são normalmente evitados quando o objetivo é fazer um sulfato de álcool ou éter sulfato.

RESUMO DA INVENÇÃO

[0009] A invenção trata de sulfato e derivados de sulfonato feitos de um ou mais dentre alcoxilação, sulfatação, sulfonação e sulfitação de composições de alcoóis graxos monoinsaturados. sob um aspecto, as composições de álcool graxo são obtidas reduzindo-se um éster alquil monoinsaturado derivado de metátese. São de interesse particular os derivados de sulfato e éter sulfato. Estudos microscópicos indicam que os sulfatos de sódio insaturados em particular têm uma fase lamelar que deverá possibilitar a formulação a altos níveis de ingredientes ativos.

[0010] Sob outro aspecto, a invenção trata de composições de sulfato compreendendo de 40 a 60% em peso de um sulfato de álcool graxo primário monoinsaturado e 40 a 60% em peso de um sulfato de álcool hidroxialquil primário.

[0011] Os derivados e as composições de sulfato são valiosos para muitas aplicações de uso final, incluindo, por exemplo, dispersantes agrícolas, herbicidas solúveis em água, emulsificantes aniônicos para uso agrícola, limpadores de superfícies duras, detergentes de limpeza leve, limpadores pessoais, espumantes de poços de gás para aplicações em campos petrolíferos, detergentes para vestuário, composições de recuperação incrementada de petróleo, tintas de látex e espumas especiais.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0012] Sob um aspecto, a invenção trata de sulfato ou derivados de sulfato feitos por um ou mais dentre alcoxilação, sulfatação, sulfonação e sulfitação de composições de alcoóis graxos monoinsaturados. As

composições de álcool graxo são feitas reduzindo-se um éster alquil monoinsaturado derivado de metátese.

[0013] O éster de alquil monoinsaturado, preferencialmente um éster de alquil C_5-C_{35} , e, mais preferencialmente, um éster de alquil monoinsaturado menor $C_{10}-C_{17}$, usado como reagente, é derivado da metátese de um óleo natural. Tradicionalmente, esses materiais, particularmente os ésteres de alquil de cadeia curta (por exemplo, metil 9-decenoato ou metil 9-dodecenoato) foram difíceis de obter, exceto em quantidades de escala de laboratório, a custos consideráveis. Entretanto, por causa das melhorias recentes em catalizadores de metátese, estes ésteres estão agora disponíveis em volume por um preço razoável. Assim, os ésteres monoinsaturados são convenientemente gerados por auto-metátese de óleos naturais ou metátese cruzada de óleos naturais com olefinas, preferencialmente α -olefinas e particularmente etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno e similares.

[0014] Conforme usado neste documento, "monoinsaturado" se refere a composições que compreendem principalmente espécies possuidoras de uma única ligação dupla carbono-carbono, mas também pode incluir uma proporção menor de uma ou mais espécies que tenham duas ou mais ligações duplas carbono-carbono. A pessoa versada apreciará que não é necessário e é frequentemente pouco prático produzir uma espécie puramente "monoinsaturada", e que misturas compreendendo principalmente (mas não exclusivamente) ésteres, alcoóis e derivados monoinsaturados são contempladas no escopo da invenção.

[0015] Exemplos não limitantes de procedimentos para fazer ésteres de alquil menores monoinsaturados por metátese são divulgados em WO 2008/048522, cujos conteúdos são incorporados a este documento por referência. Em particular, os Exemplos 8 e 9 de WO 2008/048522 podem ser empregados para produzir metil 9-decenoato e metil 9-dodecenoato. Procedimentos adequados aparecem também na Patente US Publ. No.

2011/0113679 e PCT Int. Nos. WO 2012/061093 e WO 2012/061095, cujos ensinamentos são incorporados a este documento por referência.

[0016] Preferencialmente, pelo menos uma porção do éster de alquil monoinsaturado tem insaturação " Δ^9 ", isto é, a ligação dupla carbono-carbono no éster de alquil menor está na posição 9- em relação ao éster carbonil. Em outras palavras, há preferencialmente sete carbonos entre o grupo éster carbonil e o grupo olefina em C9 e C10. Para os ésteres C₁₁ a C₁₇, uma cadeia alquil de 1 a 7 carbonos, respectivamente, é atrelada a C10. Preferencialmente, a insaturação é de pelo menos 1 % em mol de *trans*- Δ^9 , mais preferencialmente pelo menos 25 % em mol de *trans*- Δ^9 , mais preferencialmente pelo menos 50 % em mol de *trans*- Δ^9 e ainda mais preferencialmente pelo menos 80% *trans*- Δ^9 . A insaturação pode ser maior que 90 % em mol, maior que 95 % em mol ou mesmo 100% *trans*- Δ^9 . Por contraste, ésteres graxos naturalmente originados que têm insaturação Δ^9 , por exemplo, metil oleato, normalmente têm ~100% de isômeros *cis*.

[0017] Embora uma alta proporção de geometria *trans*- (em particular geometria *trans*- Δ^9) possa ser desejável nos derivados de álcool graxo insaturados derivados de metátese da invenção, a pessoa versada reconhecerá que a configuração e a localização exata da ligação dupla de carbono-carbono dependerá das condições de reação, da escolha do catalisador e de outros fatores. Reações de metátese são comumente acompanhadas de isomerização, que pode ser desejável ou não. Vide, por exemplo, G. Djigoué e M. Meier, *Catal.*, A346 (2009) 158, especialmente a Fig. 3. Assim, a pessoa versada pode modificar as condições de reação para controlar o grau de isomerização ou alterar a proporção de isômeros *cis*- e *trans*- gerados. Por exemplo, aquecer um produto de metátese na presença de um catalisador de metátese inativado pode possibilitar à pessoa versada a indução de migração de ligações duplas para dar uma proporção mais baixa de produto possuidora de geometria *trans*- Δ^9 .

[0018] Uma proporção elevada de conteúdo de isômero *trans*- (em relação à configuração usual toda-*cis* do éster monoinsaturado natural) confere diferentes propriedades físicas a derivados de alcoóis graxos, incluindo, por exemplo, forma física modificada, alcance de derretimento, compactabilidade e outras propriedades importantes. Essas diferenças devem possibilitar formuladores que usem maior latitude ou escolha expandida de derivados de álcool graxo insaturados conforme os usam em limpadores, detergentes, cuidado pessoal, usos agrícolas, espumas especiais e outros usos finais.

[0019] A monoinsaturação também pode conferir vantagens a produtos formulados (incluindo produtos para consumidores) que frequentemente não estão disponíveis com os derivados de alcoóis graxos correspondentes. Porque a cristalinidade é interrompida pela presença de uma ligação dupla carbono-carbono, sulfatos e sulfatos de éter monoinsaturados normalmente têm viscosidades mais baixas que seus análogos saturados. Além disso, os sulfatos e sulfatos de éter monoinsaturados podem ser concentrados e formulados a maiores níveis de ingredientes ativos—às vezes muito maiores—que seus correspondentes saturados. Por exemplo, um éter sulfato saturado pode possibilitar que um máximo de 30% em peso de ingredientes ativos deem um líquido escoável, enquanto um éter sulfato monoinsaturado de outro modo semelhante poderia possibilitar que o nível de ingredientes ativos fosse tão alto quanto de 70 a 80% em peso. Assim, a mudança estrutural aparentemente menor de um produto monoinsaturado pode possibilitar a remessa de produtos mais concentrados, reduzir ou eliminar a necessidade de equipamento de manuseio especial e/ou, em última instância, prover economias substanciais de custos. Os sulfatos e sulfatos de éter monoinsaturados também são mais eficazes como compatibilizantes para surfactantes ou outros componentes nos produtos plenamente formados.

[0020] Ésteres monoinsaturados derivados de metátese apropriados derivam de ácidos carboxílicos. Preferencialmente, os ésteres derivam de ácidos carboxílicos C₅-C₃₅, mais preferencialmente de ácidos carboxílicos C₁₀-C₁₇. Exemplos incluem ésteres derivados de ácido 9-deciclênico (ácido 9-decenóico), ácido 9-undecenóico, ácido 9-dodeciclênico (ácido 9-dodecenóico), ácido 9-tridecenóico, ácido 9-tetradecanóico, ácido 9-pentanodecenóico, ácido 9-hexanodecenóico, ácido 9-heptanodecenóico e semelhantes.

[0021] Geralmente, metátese cruzada ou auto-metátese do óleo natural é seguida de separação de uma corrente de olefina de uma corrente de óleo modificado, tipicamente por meio de stripping ou destilação das olefinas mais voláteis. A corrente de óleo modificada é então reagida com um álcool menor, tipicamente metanol, para dar glicerina e uma mistura de ésteres de alquil. Essa mistura normalmente inclui ésteres de alquil saturados C₆-C₂₂, predominantemente ésteres de alquil C₁₆-C₁₈, os quais são, essencialmente, espectadores na reação de metátese. O restante da mistura do produto depende do uso de metátese cruzada ou de auto-metátese. Quando o óleo natural é metatizado em cruzamento com uma α -olefina e a mistura de produto é transesterificada, a mistura de éster de alquil resultante inclui um éster de alquil insaturado C₁₀ e um ou mais coprodutos de éster de alquil insaturado C₁₁ a C₁₇ adicionalmente ao subproduto de glicerina. O produto terminalmente insaturado C₁₀ é acompanhado por diferentes coprodutos dependendo dos quais uma(s) α -olefina(s) é(são) usada(s) como o reagente de metátese cruzada. Assim, 1-butenos dá um éster de alquil insaturado C₁₂, 1-hexeno dá um éster de alquil insaturado C₁₄ e assim por diante. Os ésteres de alquil insaturados são prontamente separados uns dos outros e facilmente purificados por destilação fracionada. Esses ésteres de alquil menores são excelentes materiais iniciadores para fazer as composições inventivas de derivados de álcool insaturado.

[0022] Óleos naturais apropriados para uso como matéria-prima a fim de gerar os ésteres de alquil monoinsaturados a partir de auto-metátese ou metátese cruzada com olefinas são bem conhecidos. Óleos naturais apropriados incluem óleos vegetais, óleos de alga, gorduras animais, óleo de pinho, derivados dos óleos e combinações dos mesmos. Assim, óleos naturais apropriados incluem, por exemplo, óleo de soja, óleo de palma, óleo de colza, óleo de coco, óleo de semente de palma, óleo de girassol, óleo de cártamo, óleo de sésamo, óleo de milho, óleo de oliva, óleo de amendoim, óleo de semente de algodão, óleo de canola, óleo de rícino, óleo de linhaça, óleo de tungue, óleo de jatropa, óleo de mostarda, óleo de thlaspi, óleo de camelina, sebo, banha, gordura de frango, óleo de peixe e semelhantes. Óleo de soja, óleo de palma, óleo de colza e misturas destes são óleos naturais preferenciais.

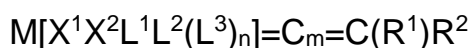
[0023] Óleos produzidos usando-se microorganismos biomanipulados podem ser usados como matéria-prima. Óleos geneticamente modificados, por exemplo, óleo de soja de alto oleato ou óleo de algas geneticamente modificado, também podem ser usados. Os óleos naturais preferenciais têm insaturação substancial, uma vez que isso provê um local de reação para o processo de metátese para a geração de olefinas. São particularmente preferenciais os óleos naturais que têm um alto conteúdo de grupos graxos insaturados derivados de ácido oleico. Assim, óleos naturais particularmente preferenciais incluem óleo de soja, óleo de palma, óleo de algas e óleo de colza.

[0024] Um óleo natural modificado, tal como um óleo vegetal parcialmente hidrogenado ou um óleo modificado por um processo de fermentação, pode ser usado em vez de ou em combinação com o óleo natural. Quando um óleo natural é parcialmente hidrogenado ou modificado por fermentação, o local de insaturação pode migrar para uma diversidade de posições na estrutura de hidrocarboneto da fração de éster graxo. Por causa dessa tendência, quando o óleo natural é auto-metatizado ou é

metatizado por cruzamento com a olefina, os produtos de reação terão uma distribuição diferente e geralmente mais ampla comparados à mistura de produto gerada a partir de um óleo natural não modificado. Entretanto, os produtos gerados a partir do óleo natural modificado são semelhantemente convertidos em composições derivadas de álcool insaturadas inventivas. Em determinadas modalidades, o óleo naturalmente ocorrente pode ser refinado, branqueado e/ou desodorizado.

[0025] O outro reagente na reação de metátese cruzada é uma olefina. Olefinas apropriadas são α -olefinas possuidoras de uma ou mais ligações duplas carbono-carbono. Misturas de olefinas podem ser usadas. Preferencialmente, a olefina é uma α -olefina monoinsaturada C₂-C₁₀, mais preferencialmente uma α -olefina monoinsaturada C₂-C₈. Olefinas preferenciais incluem também olefinas internas C₄-C₉. Assim, olefinas apropriadas para o uso incluem, por exemplo, etileno, propileno, 1-buteno, *cis* e *trans*-2-buteno, 1-penteno, isohexileno, 1-hexeno, 3-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, semelhantes e misturas dos mesmos.

[0026] A metátese cruzada é realizada reagindo-se o óleo natural e a olefina na presença de um catalisador de metátese homogêneo ou heterogêneo. A olefina é omitida quando o óleo natural é auto-metatizado, mas os mesmos tipos de catalisador são geralmente usados. Catalisadores de metátese homogêneos apropriados incluem combinações de um haleto de metal de transição ou oxo-haleto (por exemplo, WOCl₄ ou WCl₆) com um cocatalisador de alquilação (por exemplo, Me₄Sn). Catalisadores homogêneos preferenciais são complexos de alquilideno bem definidos (ou carbeno) de metais de transição, particularmente Ru, Mo ou W. Estes incluem catalisadores Grubbs de segunda geração, catalisadores Grubbs-Hoveyda e semelhantes. Catalisadores de alquilideno apropriados têm a estrutura geral:



em que M é um metal de transição do Grupo 8, L¹, L², e L³ são ligantes doadores de elétrons neutros, n é 0 (de modo que L³ pode não estar presente) ou 1, m é 0, 1 ou 2, X¹ e X² são ligantes aniônicos e R¹ e R² são independentemente escolhidos dentre H, hidrocarbil, hidrocarbil substituído, hidrocarbil contendo heteroátomo, hidrocarbil contendo heteroátomo substituído e grupos funcionais. Quaisquer dois ou mais dentre X¹, X², L¹, L², L³, R¹ e R² podem formar um grupo cíclico e qualquer um desses grupos pode ser atrelado a um suporte.

[0027] Catalisadores Grubbs de primeira geração entram nessa categoria em que m=n=0 e escolhas particulares são feitas para n, X¹, X², L¹, L², L³, R¹ e R², conforme descrito no Pedido de Patente US Publ. No. 2010/0145086 ("a publicação '086"), cujos ensinamentos relacionados a todos os catalisadores de metátese são incorporados a este documento por referência.

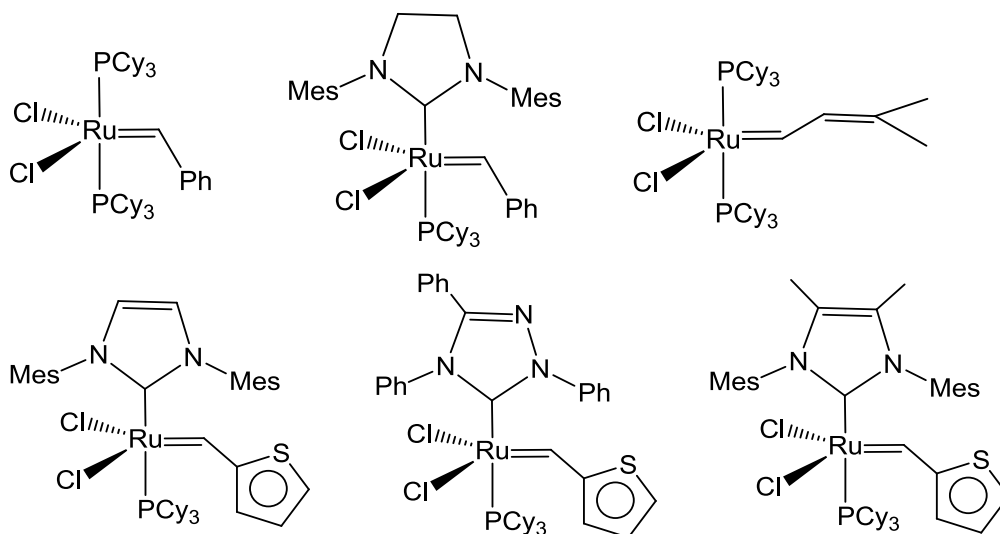
[0028] Gerações de catalisadores Grubbs de segunda geração também têm a fórmula geral descrita acima, mas L¹ é um ligante de carbeno em que o íon de carbeno é flanqueado por átomos N, O, S ou P, preferencialmente por dois átomos N. Geralmente, o ligante de carbeno é parte de um grupo cíclico. Exemplos de catalisadores Grubbs de segunda geração apropriados também aparecem na publicação '086.

[0029] Em outra classe de catalisadores de alquilideno apropriados, L¹ é um doador de elétrons neutro fortemente coordenante, tal como em catalisadores Grubb das primeira e segunda gerações, e L² e L³ são ligantes doadores de elétrons neutros fracamente coordenantes sob a forma de grupos heterocíclicos opcionalmente substituídos. Assim, L² e L³ são piridina, pirimidina, pirrol, quinolina, tiofeno ou semelhantes.

[0030] Em ainda outra classe de catalisadores de alquilideno apropriados, um par de substituintes é usado para formar um ligante bi ou tridentado, tal como uma biofosfina, um dialcóxido ou um alquildicetonato. Catalisadores Grubbs-Hoveyda são um subconjunto deste tipo de catalisador

em que L^2 e R^2 estão ligados. Tipicamente, um oxigênio ou um nitrogênio neutro se coordena em relação ao metal enquanto também é ligado a um carbono que é α -, β - ou γ - em respeito ao carbono carbeno para prover o ligante bidentado. Exemplos de catalisadores Grubbs apropriados aparecem na publicação '086.

[0031] As estruturas abaixo proveem apenas algumas ilustrações de catalisadores apropriados que podem ser usados:



[0032] Catalisadores heterogêneos apropriados para uso na reação de auto-metátese ou metátese cruzada incluem compostos de rênio e molibdênio conforme descrito, por exemplo, por J.C. Mol em Green Chem.4 (2002) 5, às pp. 11-12. Exemplos particulares são sistemas de catalisadores que incluem Re_2O_7 em alumina promovida por um cocatalisador alquilante tal como uma liga de tetraalquil estanho, germânio ou composto de silício. Outros incluem $MoCl_3$ ou $MoCl_5$ em sílica ativados por tetraalquil estanhos.

[0033] Para exemplos adicionais de catalisadores apropriados para auto-metátese ou metátese cruzada, vide Patente No US. 4,545,941, cujos ensinamentos são incorporados a este documento por referência, e referências citadas no mesmo. Vide também J. Org. Chem. 46 (1981) 1821; J. Catal.30 (1973) 118; Catal.70 (1991) 295; Organometallics 13 (1994) 635; Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization, de Ivin e Mol (1997), e Chem. & Eng. News80(51), 23 de dezembro de 2002, p. 29, que divulgam

também catalisadores de metátese úteis. Exemplos ilustrativos de catalisadores apropriados incluem catalisadores de carbeno de rutênio e ósmio, conforme divulgado nas Patentes US No. 5.312.940, 5.342.909, 5.710.298, 5.728.785, 5.728.917, 5.750.815, 5.831.108, 5.922.863, 6.306.988, 6.414.097, 6.696.597, 6.794.534, 7.102.047, 7.378.528, e Pedido de Patente US Publ. No. 2009/0264672 A1, e PCT/US2008/009635, pp. 18-47, todos os quais são incorporados a este documento por referência. Alguns catalisadores de metátese que podem ser vantajosamente empregados em reações de metátese são manufaturados e vendidos por Materia, Inc. (Pasadena, Calif.) e Evonik Degussa GmbH (Hanau, Alemanha).

[0034] Os alcoóis graxos insaturados (também referidos abaixo, neste documento, simplesmente como "alcoóis insaturados") são feitos reagindo-se um éster de alquil monoinsaturado derivado de metátese, preferencialmente um éster de alquil monoinsaturado C₅-C₃₅, e mais preferencialmente um éster de alquil monoinsaturado menor C₁₀-C₁₇ com um agente redutor. Por "éster de alquil menor", quer-se dizer um éster derivado de um álcool C₁ a C₁₀, preferencialmente um álcool C₁-C₆, mais preferencialmente um álcool C₁-C₄, e mais preferencialmente metanol ou etanol. Assim, o éster de alquil menor é, mais preferencialmente, um éster de metil ou etil. Ésteres de alquil menores apropriados podem ser gerados transesterificando-se um triglicerídeo derivado de metátese. Por exemplo, a metátese cruzada de um óleo natural com uma olefina, seguida da remoção de produtos de metátese de hidrocarboneto insaturado por meio de stripping, e então a transesterificação do componente de óleo com um alanol menor sob condições básicas provê uma mistura de ésteres de alquil menores. A mistura de éster de alquil menor insaturada pode ser purificada a fim de se isolar ésteres de alquil em particular antes de se fabricar os alcoóis insaturados e derivados inventivos.

[0035] A redução de ésteres de alquil monoinsaturados derivados de metátese para produzir os alcoóis insaturados é executada usando-se

catalisadores e procedimentos bem conhecidos. O agente redutor é, tipicamente, ou um agente redutor de hidreto (borohidreto de sódio, hidreto de alumínio e lítio ou semelhantes) ou hidrogênio molecular em combinação com um catalisador de metal, frequentemente cobre e/ou zinco em combinação com cromo (vide, por exemplo, as Patentes US Nos. 2,865,968; 3,193,586; 4,804,790; 5,124,491; 5,672,781; 6,683,224; 7,169,959 e 7,208,643, cujos ensinamentos são incorporados a este documento por referência).

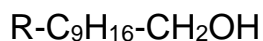
[0036] A pessoa versada apreciará que o processo de redução, particularmente quando catalisadores de metal de transição são usados para converter os ésteres de alquil menores em alcoóis, podem induzir algum grau de isomerização ou migração da ligação dupla carbono-carbono de sua posição original. Além disso, uma vez que catalisadores de hidrogenação de éster não são sempre completamente seletivos, uma proporção dos laços duplos carbono-carbono pode ser hidrogenada durante a redução do éster, resultando em um produto misto que pode ter alcoóis graxos saturados em adição aos alcoóis graxos insaturados desejados. A pessoa versada é capaz de controlar o grau de insaturação a qualquer quantidade desejada.

Nota geral a propósito de estruturas químicas:

[0037] Conforme reconhecerá a pessoa versada, produtos feitos de acordo com a invenção são, tipicamente, misturas de isômeros *cis*-e *trans*-. Exceto onde indicado de outro modo, todas as representações estruturais providas neste documento mostram apenas um isômero *trans*-. A pessoa versada compreenderá que essa convenção é usada apenas por conveniência, e que uma mistura de isômeros *cis*- e *trans* é compreendida, a menos que o contexto verse diversamente. As estruturas mostradas frequentemente se referem a um produto principal que pode ser acompanhado por uma proporção menor de outros componentes ou isômeros de posicionamento. Por exemplo, processos de sulfonação ou sulfitação frequentemente dão misturas de sultonas, alcanossulfonatos e

alcenossulfonatos adicionalmente a produtos isomerizados. Assim, as estruturas providas representam produtos prováveis ou predominantes.

[0038] Algumas composições de álcool graxo monoinsaturado usadas para se fazer os derivados inventivos têm a estrutura geral:

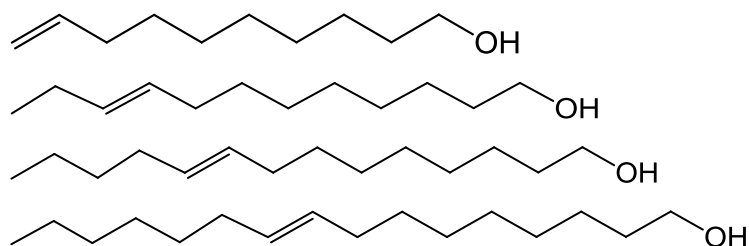


em que R é H ou alquil C_2-C_7 . Preferencialmente, as composições de álcool graxo têm a estrutura geral:



em que R é H ou alquil C_2-C_7 .

[0039] Alguns exemplos específicos de alcoóis insaturados baseados em C_{10} , C_{12} , C_{14} e C_{16} usados na fabricação de derivados inventivos aparecem abaixo:



[0040] Os derivados inventivos de sulfato ou sulfonato são fabricados por um ou mais dentre alcoxilação, sulfatação, sulfonação e sulfitação de composições de alcoóis graxos monoinsaturados.

[0041] Os alcoóis graxos insaturados podem ser alcoxilados, sulfatados ou ambos, usando-se técnicas conhecidas. Por exemplo, o álcool graxo insaturado pode ser alcoxilado por meio de reação com óxido de etileno, óxido de propileno ou uma combinação dos mesmos a fim de se produzir um alcoxilato. Alcoxilações são, normalmente, catalisadas por uma base (por exemplo, KOH), mas outros catalisadores, tais como complexos de cianeto metálico duplos (vide, por exemplo, Patente No US. 5,482,908) também podem ser usados. As unidades de oxialquileno podem ser incorporadas aleatoriamente ou em blocos.

[0042] O álcool graxo insaturado pode ser sulfatado, com ou sem alcoxilação prévia, e, se aplicável, neutralizados para dar um sulfato de alquil

monoinsaturado ou um éter sulfato alquil monoinsaturado, de acordo com métodos conhecidos (vide, por exemplo, a Patente No US. 3,544,613, cujos ensinamentos são incorporados a este documento por referência). O ácido sulfâmico é um reagente conveniente que sulfata o grupo hidroxil sem perturbar a insaturação. Assim, aquecer o álcool monoinsaturado com ácido sulfâmico opcionalmente na presença de ureia ou outro aceitante de prótons provê convenientemente o alquil sulfato de amônio monoinsaturado desejado (vide exemplos abaixo). O sulfato de amônio é facilmente convertido em um sulfato alcalino terroso por reação com um hidróxido de metal alcalino ou outros reagentes de troca de íons. Nos exemplos abaixo, alquil sulfatos de sódio monoinsaturados são preparados a partir dos sulfatos de amônio correspondentes reagindo-se este último com hidróxido de sódio aquoso.

[0043] Outros reagentes podem ser usados para converter grupos hidroxil de um álcool insaturado ou alcoxilato em sulfatos. Por exemplo, trióxido de enxofre, óleo ou ácido clorossulfônico podem ser usados. Alguns desses reagentes podem, sob as condições certas, reagir também com a insaturação para formar um sulfonato (possuidor de uma ligação de carbono-enxofre), o que pode ou não ser o resultado desejado. Trióxido de enxofre, por exemplo, pode ser usado para sulfatar o grupo hidroxil de um álcool ou alcoxilato insaturado, mas também pode reagir com uma ligação dupla carbono-carbono a fim de gerar uma β -sultona, a qual pode ter seu anel aberto para dar misturas de hidroxialcanossulfonatos e sulfonatos de alceno. Assim, é possível e pode ser desejável executar tanto sulfatação quanto sulfonação em um recipiente, e frequentemente com um único reagente.

[0044] Os alcoóis graxos insaturados ou seus derivados podem ser sulfonados. A sulfonação é executada usando-se métodos conhecidos, inclusive reagir a olefina com trióxido de enxofre. A sulfonação pode, opcionalmente, ser conduzida usando-se um solvente inerte. Exemplos não

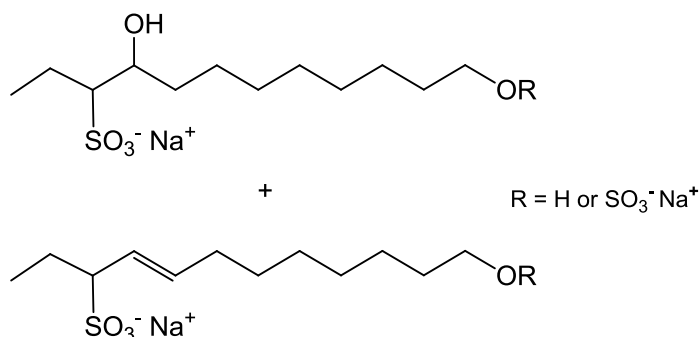
limitantes de solventes apropriados incluem SO_2 , hidrocarbonetos e hidrocarbonetos halogenados. Em uma abordagem comercial, um reator de película descendente é usado para sulfonar continuamente a olefina usando-se trióxido de enxofre. Outros agentes sulfonantes podem ser usados com ou sem o uso de um solvente (por exemplo, ácido clorossulfônico, ácido sulfúrico fumegante), mas trióxido de enxofre é, geralmente, o mais econômico. As sultonas que são produtos imediatos de olefinas reagentes com SO_3 , ácido clorossulfônico e semelhantes podem ser subsequentemente sujeitadas a uma reação de hidrólise com cáustica aquosa para proporcionar misturas de sulfonatos de alceno e hidroxialcanossulfonatos. Métodos apropriados para sulfonar olefinas são descritos nos Pedidos de Patente No. Us. 3,169,142; 4,148,821; e Patente US Publ. No. 2010/0282467, cujos ensinamentos são incorporados a este documento por referência.

[0045] Alguns processos são eficazes tanto para a sulfonação (para formar uma ligação carbono-enxofre) quanto para a sulfatação (para formar uma ligação de oxigênio-enxofre). Um produto que tenha pelo menos alguma proporção de material que seja tanto sulfonado como sulfatado pode ser desejável. Por exemplo, um combinado de sulfato/sulfonato pode conceder propriedades benéficas para o surfactante em massa, incluindo viscosidade reduzida, maior concentrabilidade, melhores propriedades de compatibilização ou outras vantagens.

[0046] Sulfonação também pode ser o modo preferencial de se fazer um produto que seja apenas sulfonado apesar da geração tanto de sulfonatos quanto de sulfatos durante o processo de sulfonação. Neste caso, a porção de sulfato é prontamente convertida de volta a uma funcionalidade de álcool por hidrólise aquosa a pH relativamente baixo ou alto sem perturbar o sulfonato.

[0047] Uma mistura de produto exemplar que pode ser obtida reagindo-se 9-dodecen-1-ol com trióxido de enxofre seguida de neutralização

e hidrólise de sultona aparece abaixo (note-se a possível sulfatação do grupo hidroxil adicionalmente à sulfonação na ligação dupla de carbono-carbono):

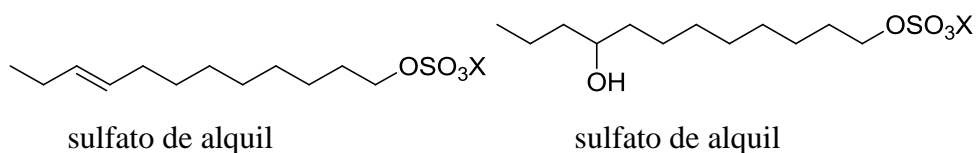


[0048] Os alcoóis graxos insaturados ou seus derivados podem ser sulfitados. Sulfitação, uma variedade particular de sulfonação, é realizada combinando-se o álcool insaturado ou derivado em água (e normalmente um cossolvente, tal como isopropanol) com pelo menos um equivalente molar de agente sulfitante usando-se métodos conhecidos. Os agentes de sulfitação apropriados incluem, por exemplo, sulfito de sódio, bissulfito de sódio, metabissulfito de sódio ou semelhantes. Opcionalmente, um catalisador ou iniciador é incluso, tal como peróxidos, ferro ou outros iniciadores de radical livre. Tipicamente, a mistura de reação é conduzida a 15-100°C até que a reação esteja razoavelmente completa. Métodos apropriados para sulfitar olefinas são descritos nas Patentes Nos US. 2,653,970; 4,087,457; 4,275,013, cujos ensinamentos são incorporados a este documento por referência.

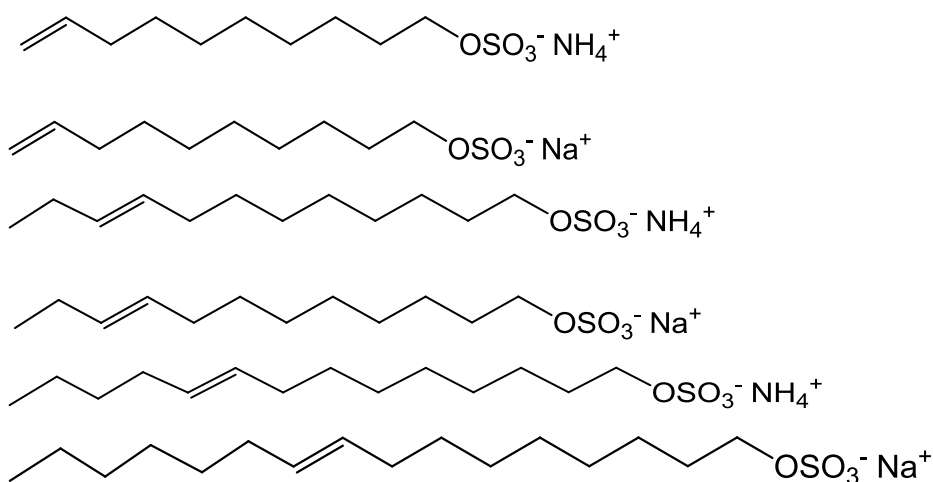
[0049] Quando um álcool graxo insaturado é o material iniciador, o derivado pode compreender um sulfato de alquil, um sulfato de alquil sulfonado, um sulfonato de álcool, um sulfonato de álcool sulfonado ou uma mistura dos mesmos. Conforme usado neste documento, sulfatos de "alquil" podem ser saturados ou insaturados.

[0050] Os sulfatos de alquil são feitos reagindo-se um álcool graxo monoinsaturado conforme descrito acima com um agente sulfatante para converter a funcionalidade do álcool em um grupo sulfato (OSO₃X nos exemplos abaixo, em que X é um metal alcalino ou amônio). Conforme

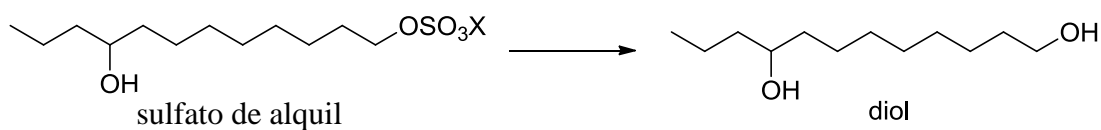
reconhecerá o versado na técnica, a hidratação da ligação dupla para dar um álcool pode ocorrer, às vezes, sob condições usadas para a sulfatação. Exemplos de sulfatos de alquil:



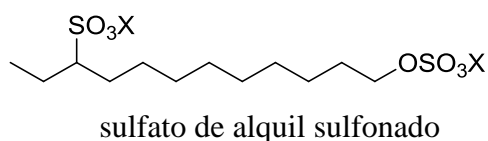
Alguns exemplos específicos de sulfatos de alquil baseados em C₁₀, C₁₂, C₁₄ e C₁₆:



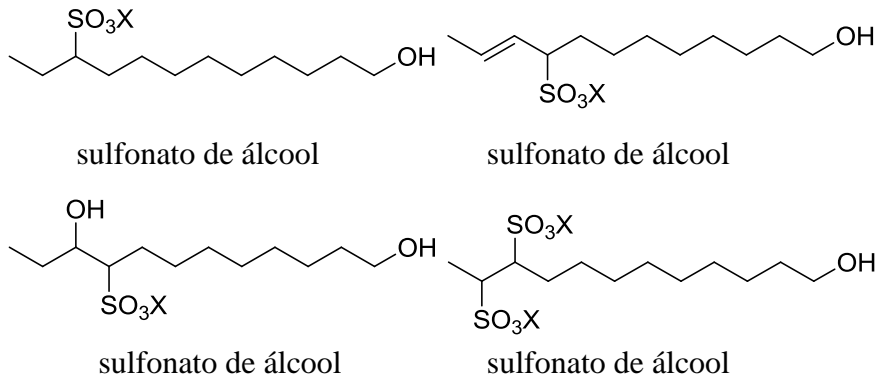
[0051] Uma vez que o sulfato de alquil pode ser hidrolisado, a preparação de sulfatos de alquil de hidroxil funcional provê precursores de dióis:



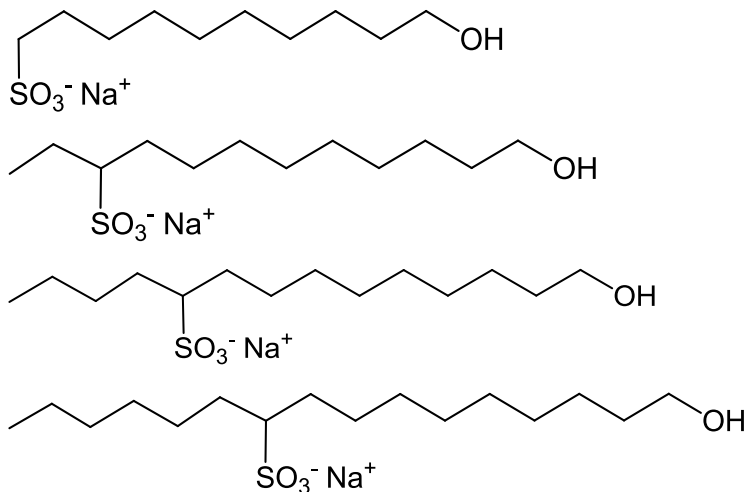
[0052] O sulfato de alquil (que normalmente tem monoinsaturação) pode ser reagido adicionalmente com um agente sulfitante (um tipo particular de agente sulfonante) para dar um sulfato de alquil sulfonado, que tem pelo menos uma ligação de carbono-enxofre. Um exemplo de tal sulfato de alquil sulfonado:



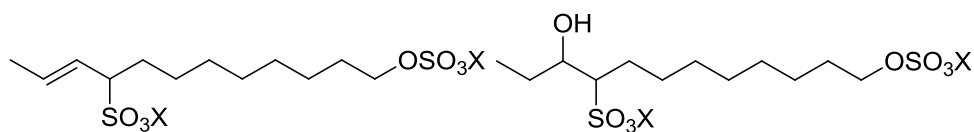
[0053] Sulfonatos de álcool são feitos reagindo-se o álcool graxo insaturado com um agente sulfonante para formar pelo menos uma ligação de carbono-enxofre. Conforme mostrado nos exemplos abaixo, os sulfonatos de álcool podem incluir alcoóis saturados ou insaturados, alcoóis dissulfonados ou dióis sulfonados:



[0054] Quando o objetivo é sulfonar a ligação dupla carbono-carbono sem também sulfatar o álcool, um processo de "sulfitação" é normalmente usado. Sulfitação é descrita em maiores detalhes acima. Alguns exemplos específicos de sulfonatos de álcool convenientemente feitos sulfitando-se alcoóis baseados em C₁₀, C₁₂, C₁₄ e C₁₆ aparecem abaixo:



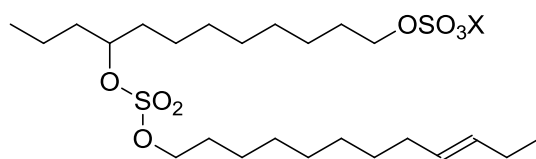
[0055] O sulfonato de álcool (que tem funcionalidade hidroxil) pode, se desejado, ser reagido ademais com um agente sulfatante para dar um sulfonato de álcool sulfatado. Exemplos de sulfonatos de álcool sulfatados:



sulfonato de álcool sulfatado

sulfonato de álcool sulfatado

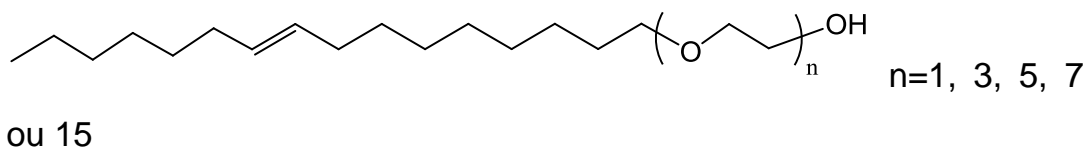
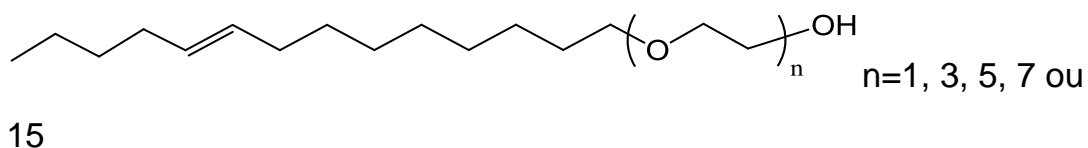
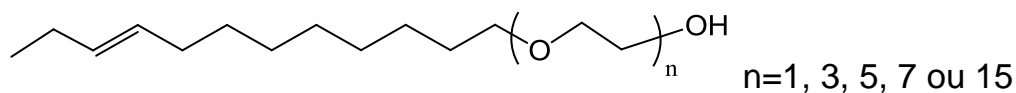
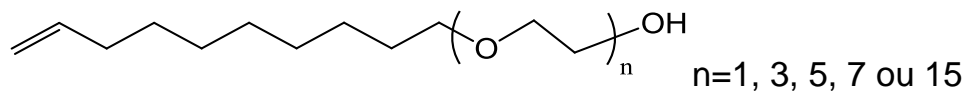
[0056] Dependendo de que condições são usadas para sulfonar o álcool graxo monoinsaturado (discutido abaixo), a mistura de produto pode conter sulfatos de dialquil:



sulfato de dialquil

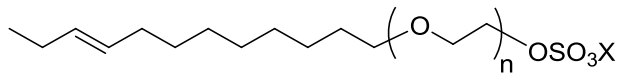
[0057] A invenção inclui alcoxilatos insaturados, preferencialmente etoxilatos, feitos a partir dos alcoóis graxos monoinsaturados.

[0058] Alguns exemplos específicos de etoxilatos baseados em alcoóis insaturados C₁₀, C₁₂, C₁₄ e C₁₆ aparecem abaixo:

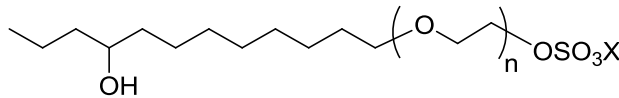


[0059] Quando um alcoxilato de álcool graxo insaturado é o material iniciador, o derivado pode compreender um éter sulfato, um éter sulfato sulfonado, um sulfonato de alcoxilato, um sulfonato de alcoxilato ou uma mistura dos mesmos.

[0060] Os sulfatos de éter são feitos reagindo-se um etoxilato de álcool graxo monoinsaturado com um agente sulfatante para converter a funcionalidade do álcool em um grupo sulfato. Exemplos de sulfatos de éter:

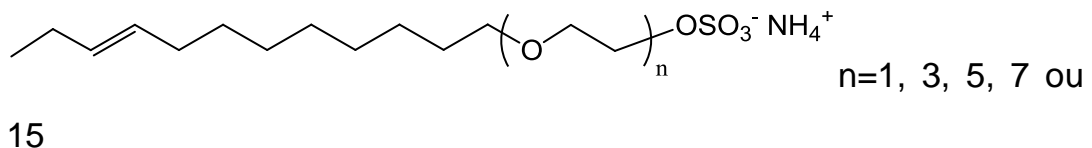
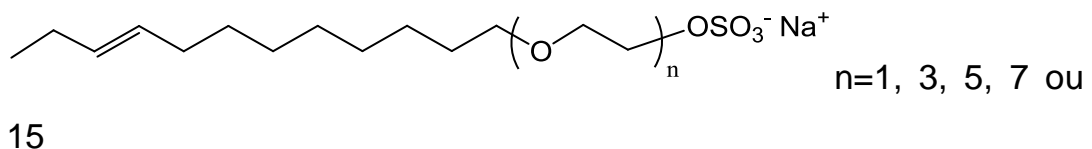
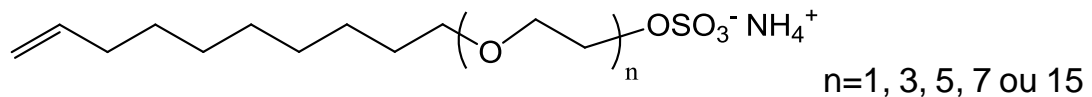
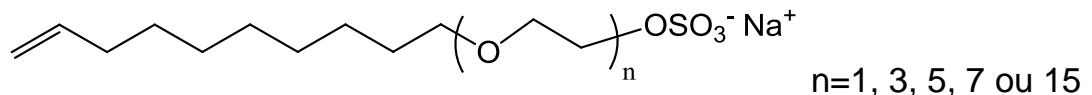


sulfato de éter

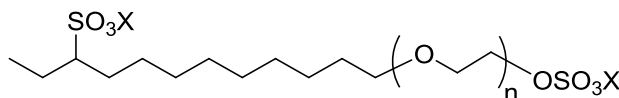


sulfato de éter

Alguns exemplos específicos de sulfatos de éter baseados em alcoóis insaturados C₁₀ ou C₁₂ aparecem abaixo:



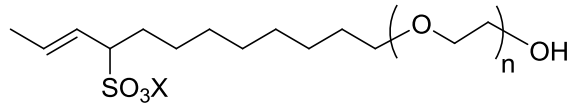
[0061] O éter sulfato (que, normalmente, tem um componente monoinsaturado) pode ser reagido ademais com um agente sulfonante para dar um éter sulfato sulfonado, o qual tem pelo menos uma ligação carbono-enxofre. Um exemplo de um éter sulfato sulfonado:



sulfato de éter sulfonado

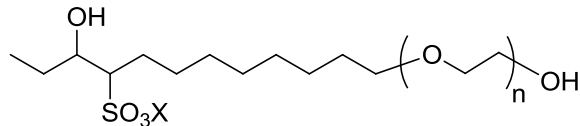
[0062] Os sulfonatos de alcoxilato são feitos reagindo-se o alcoxilato de álcool graxo insaturado com um agente sulfonante para formar pelo menos uma ligação de carbono-enxofre. Conforme mostrado nos exemplos

abaixo, os sulfonatos de alcoxilato podem incluir alcoóis saturados ou insaturados, alcoóis dissulfonados ou dióis sulfonados:

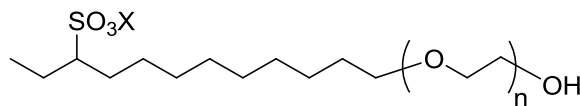


alcoxilato sulfonato

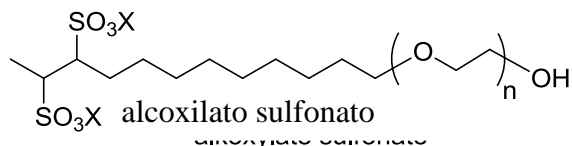
alcoxilato sulfonato



alkoxylate sulfonate



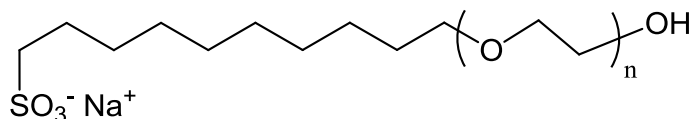
alcoxilato sulfonato



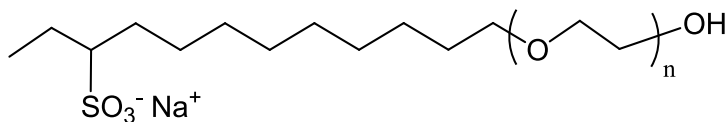
alcoxilato sulfonato

alkoxylate sulfonate

[0063] Quando o objetivo é sulfonar a ligação dupla carbono-carbono sem também sulfatar o álcool, um processo de "sulfitação" é normalmente usado. Sulfitação é descrita em maiores detalhes acima. Alguns exemplos específicos de etoxilatos sulfitados baseados em C₁₀ e C₁₂ aparecem abaixo:

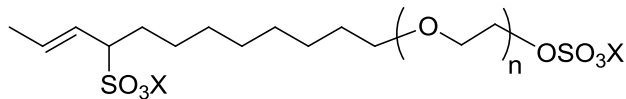


n=1, 3, 5, 7 ou 15

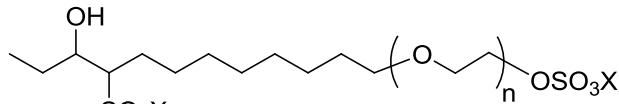


n=1, 3, 5, 7 ou 15

[0064] O sulfonato de alcoxilato (que tem funcionalidade hidroxil) pode, se desejado, ser reagido ademais com um agente sulfatante para dar um sulfonato de alcoxilato sulfatado. Exemplos de sulfonatos de alcoxilato sulfatados:



sulfonato de alcoxilato sulfatado



sulfonato de alcoxilato sulfatado

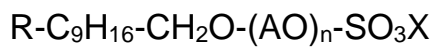
[0065] Sob um aspecto, o derivado de sulfato ou sulfonato é preparado a partir de um alcoxilato monoinsaturado. O alcoxilato monoinsaturado é feito reagindo-se um álcool monoinsaturado (ou alcóxido) com um ou mais óxidos de alquilenos. Conforme mostrado nos exemplos abaixo, uma série de produtos com diferentes graus de alcoxilação podem ser produzidos facilmente usando-se um único reator. Isso é ilustrado pela etoxilação sequencial de 9-decen-1-ol ou 9-dodecen-1-ol para produzir etoxilatos possuidores, em média, de 1, 3, 5, 7, ou 15 mol de unidades de oxietileno por mol de iniciador de álcool graxo insaturado. (Vide, por exemplo, a preparação de etoxilatos a partir de 9-decen-1-ol: A10-4, A10-7, A10-10, A10-13 e A10-16).

[0066] Assim, sob um aspecto, o alcoxilato é reagido adicionalmente com um agente sulfatante para dar um éter sulfato alquil monoinsaturado. Isso é ilustrado abaixo na conversão dos etoxilatos nos éter sulfatos de amônio correspondentes e éter sulfatos de sódio. A reação do etoxilato com ácido sulfâmico na presença de ureia dá o éter sulfato de amônio de éter alquil correspondente, que pode ser reagido com o hidróxido de sódio para prover o alquil éter sulfato de sódio correspondente. Vide, por exemplo, a preparação de éter sulfatos de amônio alquil baseado em 9-dodecen-1-ol mostrada abaixo (A12-5, A12-8, A12-11, A12-14 e A12-17) e preparação dos alquil éter sulfatos de sódio correspondentes (A12-6, A12-9, A12-12, A12-15 e A12-18) a partir dos sulfatos de amônio.

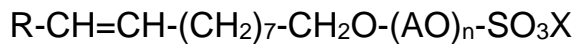
[0067] Sob um outro aspecto, o álcool graxo monoinsaturado é reagido diretamente com um agente sulfatante para dar um sulfato de alquil

monoinsaturado. Neste caso mais simples, a alcoxilação não precede a sulfatação. Isso é ilustrado abaixo na conversão de alcoóis graxos monoinsaturados nos sulfatos de amônio de alquil correspondentes e alquil sulfatos de sódio. Vide, por exemplo, a preparação de sulfatos de amônio (A10-2, A12-2) e sulfatos de sódio (A10-3, A12-3) baseado em 9-decen-1-ol ou 9-dodecen-1-ol, respectivamente, os quais são mostrados abaixo.

[0068] Sob um aspecto, o derivado da composição de álcool monoinsaturado é um sulfato ou éter sulfato possuidor da estrutura geral:



em que R é H ou alquil C₂-C₇; X é um cátion mono ou bivalente ou amônio ou cátion amônio substituído; AO é um grupo oxialquileno; e n, que é o número médio de grupos oxialquilenos, tem um valor na escala de 0 a 200. Preferencialmente, n tem um valor na escala de 0.1 a 100, preferencialmente 1 a 50, mais preferencialmente 1 a 20. Preferencialmente, o derivado tem a estrutura geral:



em que R é H ou alquil C₂-C₇; X é um cátion mono ou bivalente ou amônio ou cátion amônio substituído; AO é um grupo oxialquileno; e n, que é o número médio de grupos oxialquilenos, tem um valor na escala de 0 a 200. Preferencialmente, n tem um valor na escala de 0.1 a 100, preferencialmente 1 a 50, mais preferencialmente 1 a 20.

[0069] Em qualquer uma das estruturas gerais mencionadas acima, AO pode indicar um tipo único de grupo oxialquileno, blocos de diferentes grupos oxialquileno, uma distribuição aleatória de grupos oxialquileno (tal como em um copolímero aleatório EO/PO) ou qualquer outra distribuição de grupos oxialquileno.

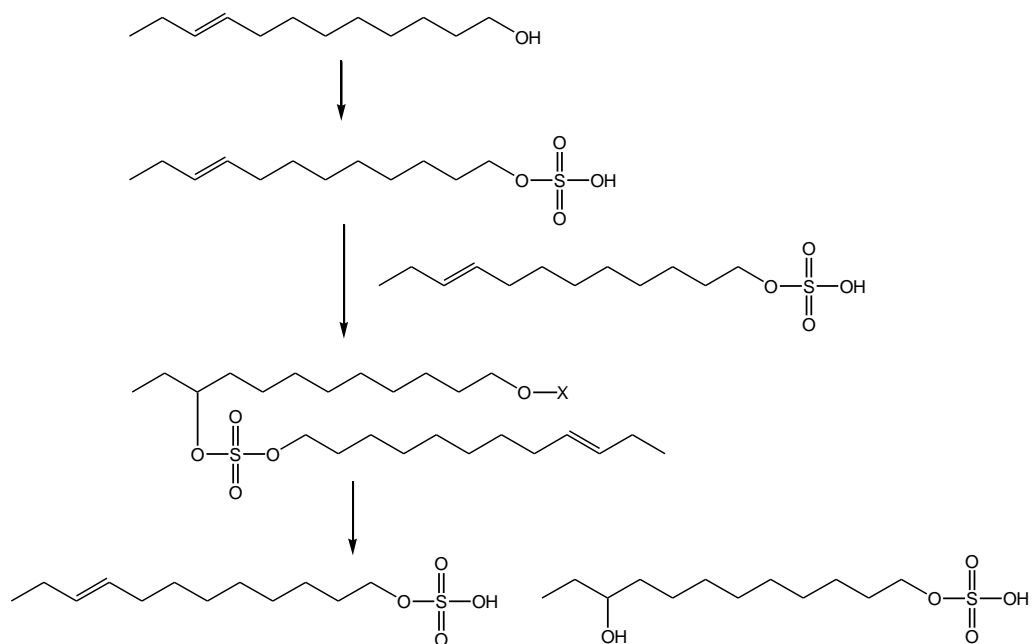
[0070] A invenção inclui um processo para fabricar sulfato ou derivados do sulfonato. O processo compreende primeiramente reduzir um éster de alquil monoinsaturado derivado de metátese, preferencialmente um éster de alquil monoinsaturado C₅-C₃₅, e mais preferencialmente um éster de alquil

menor monoinsaturado C₁₀-C₁₇ para produzir uma composição de álcool graxo monoinsaturado. A composição de álcool graxo é então convertida em um sulfato ou derivado de sulfonato por um ou mais dentre alcoxilação, sulfatação, sulfonação e sulfitação da composição de álcool graxo monoinsaturado. Reagentes apropriados e processos para executar a redução já foram descritos. Um processo apropriado compreende sulfatar a composição de álcool monoinsaturado para dar um sulfato de alquil. Um outro processo apropriado compreende alcoxilar a composição de álcool graxo com um ou mais óxidos de alquilenos, preferencialmente óxido de etileno, para dar um alcoxilato monoinsaturado, seguido de sulfatação para dar um éter sulfato de alquil monoinsaturado. O processo pode compreender também sulfonar ou sulfitar o álcool graxo monoinsaturado para dar um sulfonato.

[0071] Sob um aspecto, a invenção trata de uma composição de sulfato. A composição compreende: (a) de 40 a 60% em peso de um sulfato de álcool graxo primário monoinsaturado; e (b) de 40 a 60% em peso de um sulfato de álcool primário hidroxialquil secundário. Preferencialmente, a composição compreende de 45 a 55% em peso do sulfato de álcool graxo primário monoinsaturado; e de 45 a 55 % em peso do sulfato de álcool graxo primário hidroxialquil secundário. A composição de sulfato pode compreender ademais de 0.1 a 20% em peso, preferencialmente de 0.5 a 15% em peso de produtos sulfonados.

[0072] Embora a sulfatação e a sulfonação sejam conhecidas por competir quando um álcool graxo insaturado é o material iniciador, descobriu-se, interessantemente, que certas condições de sulfatação, tais como a sulfatação de película descendente usando-se trióxido de enxofre, podem prover quantidades a grosso modo iguais de (a) um sulfato de álcool graxo primário monoinsaturado e (b) um sulfato de álcool graxo primário hidroxialquil secundário. Sem se desejar limitação por qualquer teoria em particular, acredita-se que os produtos podem resultar da formação de um

sulfato de dialquil intermediário. À neutralização do ácido, o sulfato de dialquil pode sofrer tanto eliminação, para reverter de volta ao sulfato de álcool insaturado, como hidrólise, para proporcionar o sulfato de álcool de hidroxialquil (vide esquema abaixo). A hidrólise parece ser seletiva, provendo preferencialmente o álcool secundário e o sulfato de álcool primário. Conseqüentemente, a mistura de produto da reação de um álcool monoinsaturado, particularmente de um que não é etoxilado, tipicamente compreende cerca de 90% de sulfatos—com quantidades a grosso modo iguais de sulfato de álcool primário monoinsaturado e sulfato de álcool hidroxialquil secundário—e cerca de 10% de produtos sulfonados.

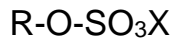


[0073] Por contraste, quando alcoóis etoxilados são sujeitos a sulfatação de película descendente com trióxido de enxofre, o éter sulfato insaturado predomina. Por exemplo, um etoxilato de 1 mol de EO dá cerca de 65% de éter sulfato insaturado, e um etoxilato de 3 mol dá próximo a 90% de éter sulfato insaturado.

[0074] Em um aspecto preferencial, o sulfato de álcool graxo primário monoinsaturado e o sulfato de álcool graxo primário hidroxialquil secundário derivam de um álcool monoinsaturado C₈-C₃₀. Mais preferencialmente, os dois componentes da composição de sulfato derivam de um álcool

monoinsaturado C₁₀-C₁₇. Preferencialmente, o álcool monoinsaturado é derivado de metátese. Uma composição exemplar é A12-99, abaixo.

[0075] Em algumas composições preferenciais, o sulfato de álcool graxo primário monoinsaturado tem a estrutura:



em que R é um grupo hidrocarbíl monoinsaturado linear ou ramificado C₈-C₃₀, X é um cátion mono ou bivalente ou um cátion amônio ou um cátion amônio substituído. Preferencialmente, R é um grupo hidrocarbíl monoinsaturado linear C₁₁-C₁₇.

[0076] Descobriu-se que sulfatação de película descendente com trióxido de enxofre tende a precipitar a geometria de ligação dupla carbono-carbono. Assim, a mistura de produto frequentemente se aproxima de uma mistura termodinamicamente preferencial de isômeros *cis*- e *trans*-, normalmente de cerca de 8:2 *trans*-/*cis*-, mesmo que a insaturação no álcool graxo insaturado tenha sido predominante ou exclusivamente *cis*- ou *trans*-.

[0077] Em outros aspectos preferenciais, o sulfato de álcool graxo primário hidroxialquil secundário tem a estrutura:



em que $y = 0$ a 28, $z = 0$ a 28, $y+z = 6$ a 28 e X é um cátion mono ou bivalente ou um amônio ou um cátion amônio substituído. Preferencialmente, $y+z =$ de 9 a 15.

[0078] As composições de sulfato são feitas preferencialmente sulfatando-se um álcool graxo monoinsaturado com trióxido de enxofre em um reator de película descendente, seguido de neutralização, de acordo com métodos descritos anteriormente.

[0079] Descobriu-se também que a insaturação terminal não é retida quando trióxido de enxofre é usado para fazer sulfatos de álcool monoinsaturados. Em vez disso, a isomerização ocorre para dar produtos insaturados mais substituídos. Assim, em um processo inventivo, um sulfato de álcool graxo internamente monoinsaturado é feito. Este processo

compreende reagir-se um álcool graxo terminalmente monoinsaturado com trióxido de enxofre em um reator de película descendente, seguido de neutralização. Preferencialmente, o álcool graxo monoinsaturado é derivado de metátese.

[0080] Observou-se também a isomerização posicional à sulfatação de alcoóis internamente insaturados. Novamente, sem se desejar limitação pela teoria, isto pode ocorrer por meio da regeneração de olefina quando um sulfato de dialquil elimina na direção "oposta" (ou lado da cadeia) ao qual a adição ocorreu. Assim, um sulfato de dialquil 9-substituído para dar um produto insaturado 8-9 e um sulfato de dialquil 10-substituído poderiam eliminar um produto insaturado 10-11. Que uma olefina possa "se deslocar" para cima e para baixo na cadeia é não está claro, mas a observação de um sulfato de alquil C-12 de 11-hidroxi-substituído sugere que um fenômeno de adição/eliminação múltipla em "ciclagem" ou aquela olefina pode migrar anteriormente à adição de éster de ácido sulfúrico.

[0081] A invenção provê composições que compreendem pelo menos um sulfato ou derivado de sulfonato ou composição de sulfato. A composição pode ser um sistema aquoso ou provida de outras formas. Derivados de sulfato ou sulfonato e composições podem ser incorporados em diversas formulações e usados como surfactantes, emulsificantes, agentes de toque de pele, formadores de película, modificadores reológicos, solventes, agentes de liberação, biocidas, potenciadores de biocidas, condicionadores, dispersantes, hidrotópicos e semelhantes. Tais formulações podem ser usadas em aplicações de uso final, incluindo, dentre outras: cuidado pessoal; produtos de limpeza de casa, industrial e institucional; aplicações em campos de petróleo; recuperação incrementada de óleo; espumantes de gesso; revestimentos, adesivos e selantes; e formulações agrícolas.

[0082] Assim, as composições derivadas de sulfato ou sulfonato podem ser usadas em aplicações de cuidado pessoal tais como sabonetes em barra, banhos de espuma, produtos de limpeza líquida, barras de

condicionamento, produtos de cuidado oral, xampus, sabonetes líquidos, limpadores faciais, sabonetes/sabonetes líquidos para as mãos, géis de banho, lençinhos, produtos de limpeza do bebê, cremes/loções, produtos de tratamento capilar, antitranspirantes e desodorantes.

[0083] Aplicações de limpeza incluem, dentre outros, limpadores domésticos, desengordurantes, higienizadores e desinfetantes, detergentes líquidos e em pó, detergentes líquidos de limpeza pesada, detergentes líquidos de limpeza leve, limpadores de superfícies duras e macias para o lar, detergentes de máquinas de lavar louça, auxiliares de enxague, aditivos de lavagem de vestuário, limpadores de carpete, tratamentos para manchas, amaciadores, amaciantes líquidos e em folha de tecido, limpadores e desengordurantes industriais e institucionais, limpadores de forno, limpadores de carro, limpadores de transporte, limpadores de drenagem, limpadores industriais, espumantes, antiespumantes, limpadores institucionais, limpadores de zeladoria, limpadores de vidro, removedores de graffiti, limpadores de concreto, limpadores de peças de metal/máquinas e limpadores de serviços de alimentação.

[0084] Em aplicações especiais de espuma (combate a incêndios, gesso, concreto, placa de reboco), os derivados e as composições de sulfato ou sulfonato funcionam como espumantes, agentes molhantes e agentes de controle de espuma.

[0085] Em tintas e revestimentos, os derivados e as composições de sulfato ou sulfonato são usados como solventes, agentes coalescentes ou aditivos para polimerização de emulsão.

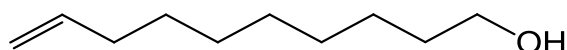
[0086] Em aplicações de campo de petróleo, os derivados e as composições de sulfato ou sulfonato podem ser usados para transporte, produção, estímulo, recuperação melhorada, bem como componentes de fluidos de perfuração de petróleo e gás.

[0087] Em aplicações agrícolas, os derivados e as composições de sulfato ou sulfonato são usados como solventes, dispersantes, surfactantes, emulsificantes, agentes molhantes, inertes de formulação ou adjuvantes.

[0088] Conforme demonstrado nos exemplos abaixo, os derivados e as composições de sulfato ou sulfonato inventivos são excepcionalmente úteis como dispersantes agrícolas, surfactantes para herbicidas solúveis em água, emulsificantes aniônicos para uso agrícola, limpadores de superfície dura, agentes de controle de espuma em aplicações de gesso e surfactantes primários para limpadores pessoais.

[0089] Os seguintes exemplos meramente ilustram a invenção. A pessoa versada reconhecerá diversas variações que estão dentro do espírito da invenção e do escopo das reivindicações.

Redução de Metil 9-Decenoato para 9-Decen-1-ol (A10-1)

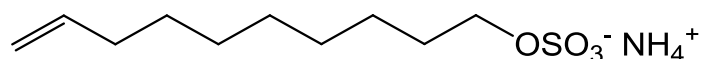


[0090] O procedimento de Micovic e Mihailovic (J. Org. Chem.18 (1953) 1190) é geralmente seguido. Assim, um frasco de 5-L equipado com um agitador mecânico, um termopar, um funil de adição e uma entrada de nitrogênio são carregados com tetrahydrofurano ("THF," 3 L). O frasco é imerso em um banho de isopropanol/CO₂. Peletes (133.8 g) de anidrido de lítio e alumínio (LAH) são carregadas ao frasco com agitação. Metil 9-decenoato (250 g) é carregado ao funil de adição e diluído com THF à capacidade máxima do funil (500 mL). A solução de éster é adicionada a conta-gotas à suspensão de LAH a uma taxa que mantém a temperatura de reação abaixo de 20°C. O funil é preenchido novamente com éster puro (750 g; total de 1000 g) devido ao grande volume da mistura de reação, e a adição continua. Tempo total de adição do éster: 5 h. Uma vez completa a adição, a temperatura de reação é de ~15°C e a agitação continua por 30 mins. A análise de ¹H NMR mostra conversão completa do éster no álcool desejado.

[0091] Água deionizada (135 g) é adicionada lentamente por meio do funil de adição enquanto se mantém a temperatura abaixo de 20°C. A

evolução do hidrogênio parece cessar após a adição de aproximadamente metade da água. A viscosidade da mistura aumenta, mas ela permanece agitada. O frasco é removido do banho de resfriamento, e o hidróxido de sódio aquoso (15 % em NaOH aquoso, 135g) é adicionado. Durante essa adição, a mistura de reação engrossa e rapidamente se transforma em uma pasta não agitada que precisa ser quebrada com uma espátula. A adição da solução do NaOH remanescente procede sem incidentes. Seguindo-se à adição dos 15% de NaOH, água deionizada (3 X 135 g) é adicionada. A pasta é agitada por 20 min. e então permanece por uma noite à temperatura ambiente. A mistura é filtrada por meio de um funil Buchner, e a torta do filtro é lavada com THF adicional (2 X 500 mL) e então acetona (2 X 500 mL). Os filtrados são combinados e concentrados. A análise de ^1H NMR do óleo remanescente revela um produto de álcool límpido. O álcool bruto é transferido para um frasco de fundo redondo e aquecido a 50°C . Vácuo completo é aplicado para remover voláteis de baixo ponto de ebulição. O produto bruto remanescente é então destilado a vácuo, coletando-se o produto que ferve a $95\text{-}98^\circ\text{C}$ (temperatura do recipiente de $97.5\text{-}100^\circ\text{C}$). Rendimento de A10-1: 834.7 g (98.3%). Pureza (por análise de GC): 99.7%. Valor do hidroxil: amostra de 355.5 mg KOH/g; valor de iodo: amostra 162.2 g $\text{I}_2/100$ g. ^1H NMR (δ , CDCl_3): 5.8 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$); 4.95 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$); 3.6 ($-\text{CH}_2-\text{OH}$). O procedimento é repetido quatro vezes usando-se 1 kg de éster em cada redução.

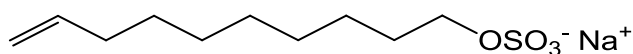
C10 Sulfato de Amônio Alcoólico, A10-2



[0092] Uma caldeira de resina equipada com um agitador mecânico, termopar, controlador de temperatura, manto de aquecimento e entrada de nitrogênio é carregado com 9-decen-1-ol (“A10-1,” 400 g), ácido sulfâmico (256.0 g) e ureia (3.94 g). A mistura é aquecida com forte agitação a 105°C e mantida por 6 h. A análise do material ^1H NMR ao resfriamento indica 75% de conversão de álcool. A massa sólida é transferida para um frasco de

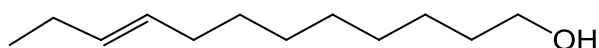
Erlenmeyer e clorofórmio (2 L) é adicionado. Ao aquecimento até a fervura, o produto e o álcool não relacionado se dissolvem, enquanto ácido sulfâmico não reagido e sólidos de ureia se assentam da mistura. A camada túrgida e líquida superior é decantada dos sólidos e deixada para resfriar por uma noite para possibilitar a recristalização do produto. Os sólidos recristalizados são isolados por filtragem a vácuo, lavado com CHCl_3 frio (1 L), secado a ar e então secado sob vácuo até uma massa constante. Metade do produto é reservado para ser usado na preparação da amostra de A10-3. ^1H NMR em alquil sulfato de amônio A10-2 é executado em triplicata, duas vezes em MeOD e uma vez em D_2O , e a quantidade de álcool não sulfatado em relação aos ingredientes ativos é calculada a partir dos resultados. Aniônicos ativos: 96.3%; álcool livre: 1.95%; sulfatos inorgânicos: 0.38%. ^1H NMR (δ , d_4 -MeOH): 5.8 ($\text{CH}_2=\text{CH}$ -); 4.9 ($\text{CH}_2=\text{CH}$ -); 3.95 ($-\text{CH}_2-\text{OS}(\text{O})_2\text{ONH}_4$).

C10 Sulfato de Sódio Alcoólico, A10-3



[0093] Alquil sulfato de amônio A10-2 (230.5 g) e metanol (1 L) são carregados em um frasco, e a solução é aquecida levemente até 30°C . Hidróxido de sódio (50% de solução aquosa, 72.8 g) é lentamente adicionado, mantendo-se a temperatura abaixo de 35°C e monitorando-se o pH. O pH final é 10.5. A mistura é concentrada em uma pasta líquida por evaporação rotatória usando-se um banho-maria de 50°C . O produto semi-sólido é então transferido para uma travessa e secado rigorosamente em um forno a vácuo de 70°C , ocasionalmente misturando e quebrando sólidos, por 4 h. O alquil sulfato de sódio, A10-3, é obtido como um pó branco. Rendimento: 227.5 g (97%). Aniônicos ativos: 97.4%; álcool livre (^1H NMR): 0.73%; de sulfatos inorgânicos: 0.36%. ^1H NMR: (δ , d_4 -MeOH): 5.7 ($\text{CH}_2=\text{CH}$ -); 4.8 ($\text{CH}_2=\text{CH}$ -); 3.88 ($-\text{CH}_2-\text{OS}(\text{O})_2\text{ONa}$).

Redução de Metil 9-Dodecenoato para 9-Dodecen-1-ol (A12-1)

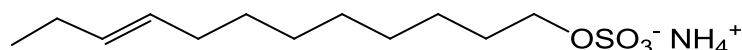


[0094] O procedimento usado para se preparar A10-1 é geralmente seguido usando-se THF (3 L), peletes de hidreto de alumínio e lítio (116 g) e metil 9-dodecenoato (1000 g no total).

[0095] Seguem os acompanhamentos habituais, primeiro com água deionizada (120 g), e então com hidróxido de sódio aquoso (15% de NaOH aquoso, 120 g). Seguindo-se à adição dos 15% de NaOH, água deionizada (360 g) é adicionada. A pasta é misturada por 20 min. e então permanece por uma noite à temperatura ambiente. A mistura é filtrada por meio de um funil Buchner, e a torta do filtro é lavada com THF adicional (4 X 1 L). Os filtrados são combinados e concentrados.

[0096] O procedimento é repetido cinco vezes usando-se 1 kg de metil 9-dodecenoato para cada execução, e os produtos de álcool bruto são combinados e destilados conforme descrito acima para a preparação de A10-1. Rendimento de A12-1: 4262.8 g(98.2%). Pureza (por análise de GC): 99.4%. Valor do hidroxil: amostra de 302.8 mg de KOH/g; valor de iodo: amostra 133.2 g I₂/100 g. ¹H NMR (δ, CDCl₃):5.4 (-CH=CH-); 3.6 (-CH₂-OH); 0.9 (CH₃-).

C12 Sulfato de amônio alcoólico, A12-2

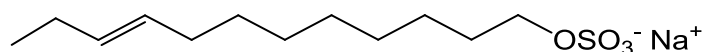


[0097] 9-Dodecen-1-ol ("A12-1," 395.8 g), ácido sulfâmico (214.7 g) e ureia (3.7 g) são carregados em um jarro de resina equipado conforme descrito para a preparação de A10-2. A mistura é lentamente aquecida a 105°C e é mexida com agitação vigorosa por 7 h. ¹H NMR mostra 75% de conversão para sulfato. A massa resultante é quebrada e transferida para um frasco de Erlenmeyer. Aproximadamente 3 L de éter de petróleo são adicionados e a mistura é aquecida com agitação e a mistura é aquecida com agitação para dar uma solução leitosa. A parcela líquida é decantada de sais insolúveis, o que dá um precipitado sob refrigeração. A mistura é filtrada com um funil Buchner, e a torta do filtro passa por stripping em um copo de béquer Büchi a 40°C para recuperar o produto de alquil sulfato de amônio, A12-2

(326.1 g). Pureza (por ^1H NMR): 97%. Uma parcela (163.9 g) é reservada para uso no preparo de A12-3. Álcool livre (^1H NMR): 2.12 % em peso. ^1H NMR (δ , d_4 -MeOH): 5.4 (-CH=CH-); 3.88

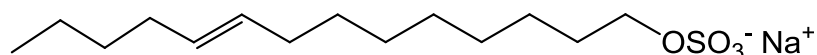
(-CH₂-OS(O)₂ONH₄); 0.9 (CH₃-).

C12 Sulfato de sódio alcoólico, A12-3

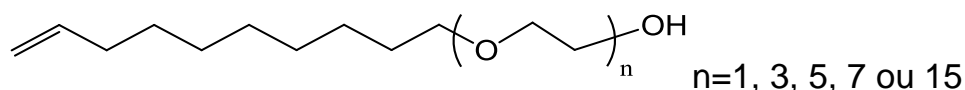


[0098] Alquil sulfato de amônio A12-2 (163.9 g) e metanol (1 L) são carregados em um frasco de fundo redondo equipado com agitação magnética e controlador de temperatura. A mistura é aquecida a 30°C, resultando em uma solução nebulosa. Hidróxido de Sódio (50% de solução aquosa, 46.6 g) é lentamente adicionado com uma aspersão de nitrogênio para auxiliar na redução de amônia. O pH permanece em ~10 ao longo da adição de cáustica. Depois disso, os conteúdos são transferidos para um frasco de béquer Büchi. Metanol, água e amônia passam por stripping a 40°C, e então até 60°C. Os sólidos são secados sob alto vácuo para dar o alquil sulfato de sódio resultante, A12-3 (165.3 g). Pureza (por ^1H NMR): 97%; álcool livre (^1H NMR): 2.14 % em peso. ^1H NMR (δ , d_4 -MeOH): 5.4 (-CH=CH-); 3.98 (-CH₂-OS(O)₂ONa); 0.9 (CH₃-).

[0099] O procedimento usado para se fabricar A12-3 é geralmente seguido começando-se com 9-tetradecen-1-ol para produzir A14-2, um sulfato de sódio alcoólico:



[00100] A etoxilação de 9-Decen-1-ol para produzir Etoxilatos de Álcool de 1, 3, 5, 7 e 15 mol (A10-4, A10-7, A10-10, A10-13 e A10-16, respectivamente)



[00101] Etoxilações são executadas sequencialmente usando-se um reator para preparar etoxilatos de álcool insaturados a partir de 9-decen-1-ol que têm, em média, 1, 3, 5, 7 ou 15 unidades de oxietileno.

[00102] 9-Decen-1-ol (3417.8 g) é carregado a um reator de pressão de 2.5-L. KOH líquido (45%, 45.0 g) é adicionado. O reator é selado e aquecido a 75°C sob nitrogênio, com agitação. A ~75°C, vácuo é aplicado para remover água. Os conteúdos são adicionalmente aquecidos a 105-115°C sob vácuo completo e mantidos por 4h com uma aspersão de nitrogênio. Vácuo é liberado, e uma amostra removida tem um conteúdo de água de 0.04%.

[00103] A matéria seca de álcool catalisado remanescente (3332.0 g) é aquecida a 145°C. O reator é pressurizado com nitrogênio e ventilado três vezes. Óxido de etileno (925 g, 1 mol por mol de iniciador) é introduzido no reator a 145-160°C. Após a adição de EO, a mistura digere por 1 h a 150-160°C até que a pressão do reator se equilibre. A mistura é refrigerada a 60°C e parcialmente drenada (1175.0 g removidos) para fornecer o 1 mol de álcool insaturado etoxilado A10-4. Valor do hidroxil: 281.3 mg KOH/g ;valor de iodo: amostra de 125.4 g I₂/100 g; glicol de polietileno: 0.13%. ¹H NMR (δ, d₄-MeOH): 5.8 (CH₂=CH-); 4.9 (CH₂=CH-); 3.65-3.45 (-CH₂-CH₂-OH).

[00104] Os conteúdos do reator (3082.0 g) são reaquecidos a 150°C e o reator é ventilado com nitrogênio, conforme descrito anteriormente. Óxido de etileno (1340.0 g, 2 mol adicionais por mol de iniciador; 3 mol de EO por mol de 9-decen-1-ol carregado) é adicionado à alimentação a 145-160°C. Após a digestão por 1 h a 150-160°C, a mistura é resfriada a 60°C e parcialmente drenada (1233.3 g removidos) para recuperar o álcool insaturado etoxilado de 3 mol, A10-7. Valor do hidroxil: 194.2 mg KOH/g; valor de iodo: amostra de 86.5 g I₂/100 g; glicol de polietileno: 0.24%. ¹H NMR (δ, d₄-MeOH): 5.8 (CH₂=CH-); 4.9 (CH₂=CH-); 3.65-3.45 (-CH₂-CH₂-O-).

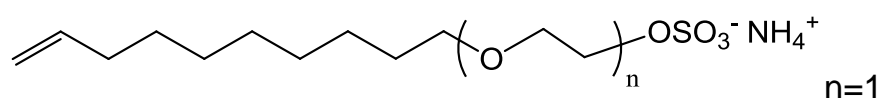
[00105] Os conteúdos do reator (3188.7 g) são reaquecidos a 150°C, conforme descrito acima. Óxido de etileno (970 g, 2 mol adicionais por mol de iniciador; 5 mol de EO por mol de 9-decen-1-ol carregado) é adicionado à matéria a 145-160°C. Após a digestão por 1 h a 150-160°C, a mistura é resfriada a 60°C e parcialmente drenada (1277.8 g removidos) para

recuperar o álcool insaturado etoxilado de 5 mol, A10-10. Valor do hidroxil: 146.5 mg KOH/g; valor de iodo: amostra de 65.8 g I₂/100 g; glicol de polietileno: 0.29%. ¹H NMR (δ, d₄-MeOH): 5.8 (CH₂=CH-); 4.9 (CH₂=CH-); 3.65-3.45 (-CH₂-CH₂-O-).

[00106] Os conteúdos do reator (2880.8 g) são reaquecidos a 150°C, conforme descrito acima. Óxido de etileno (670 g, 2 mol adicionais por mol de iniciador; 7 mol de EO por mol de 9-decen-1-ol carregado) é adicionado à matéria a 145-160°C. Após a digestão por 1 h a 150-160°C, a mistura é resfriada a 60°C e parcialmente drenada (1301.1 g removidos) para recuperar o álcool insaturado etoxilado de 7 mol, A10-13. Valor do hidroxil: 118.5 mg KOH/g; valor de iodo: amostra de 53.0 g I₂/100 g; glicol de polietileno: 0.27%. ¹H NMR (δ, d₄-MeOH): 5.8 (CH₂=CH-); 4.9 (CH₂=CH-); 3.65-3.45 (-CH₂-CH₂-O-).

[00107] Os conteúdos do reator (2249.7 g) são reaquecidos a 150°C. Óxido de etileno (1695 g, 8 mol adicionais por mol de iniciador; 15 mol de EO por mol de 9-decen-1-ol carregado) é adicionado à matéria a 145-160°C. Após a digestão por 1 h a 150-160°C, a mistura é resfriada a 60°C e drenada para recuperar o álcool insaturado etoxilado de 15 mol, A10-16 (3944.8 g). Valor do hidroxil: 67.8 mg KOH/g; valor de iodo: amostra de 30.1 g I₂/100 g; glicol de polietileno: 1.18%. ¹H NMR (δ, d₄-MeOH): 5.8 (CH₂=CH-); 4.9 (CH₂=CH-); 3.65-3.45 (-CH₂-CH₂-O-).

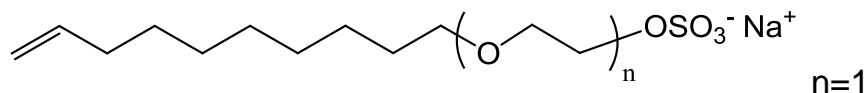
1 Mol de Álcool C10 Etoxilado, Sulfato de Amônio, A10-5



[00108] Álcool etoxilado A10-4 (360 g), ácido sulfâmico (183.7 g) e ureia (6.52 g) são carregados a um frasco de fundo redondo equipado com um agitador mecânico, um termopar, uma entrada de nitrogênio e um condensador. A mistura é aquecida a 100°C e é mexida com agitação vigorosa e mantida por 4 h. ¹H NMR mostra uma reação completa. A mistura é resfriada a 60°C e diluída com clorofórmio (800 mL). Sólidos indissolutos são removidos, e o filtrado é concentrado tanto quanto possível em um

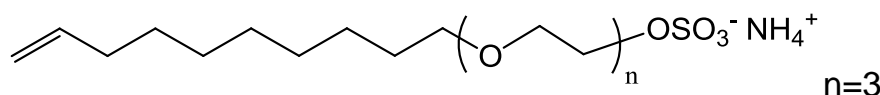
evaporador giratório. Os sólidos pastosos resultantes são transferidos a uma assadeira e secados em um forno a vácuo a 60° por 86 h. Rendimento do éter sulfato de amônio A10-5: 490 G.

1 Mol de Álcool C10 Etoxilado, Sulfato de Sódio, A10-6



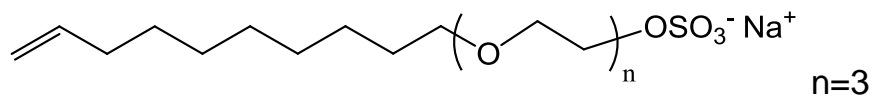
[00109] O Éter sulfato de amônio A10-5 (250 g, 0.84 mol) é carregado em um frasco de fundo redondo e diluído com metanol (500 g). Metóxido de sódio (151.4 g de uma solução de 30% em peso em metanol, 0.84 mol de CH₃ONa) é adicionado lentamente, e a solução é vigorosamente misturada. A mistura de reação é aquecida a 40°C e mantida por 30 min. ¹H NMR indica uma reação completa. A mistura é concentrada a 40°C, e então a 50°C. O resíduo é transferido a uma assadeira de vidro e secado em um forno a vácuo (8 h, 60°C) para dar éter sulfato de sódio A10-6 como um sólido acastanhado. Rendimento: 240 G.

3 Mol de Álcool C10 Etoxilado, Sulfato de Amônio, A10-8



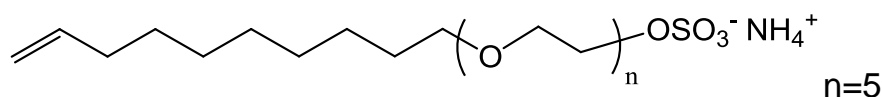
[00110] Álcool etoxilado A10-7 (372 g, 1.29 mol), é carregado a um frasco de fundo redondo equipado com um agitador mecânico, um termopar e uma entrada de nitrogênio. Ácido sulfâmico (129 g, 1.33 mol, 1.03 equiv) é adicionado ao material misturado sob nitrogênio. A mistura é aquecida a 105°C com agitação vigorosa, e ácido sulfâmico se dissolve lentamente durante a reação. Após 5 h a 105°C, a mistura é resfriada à temperatura ambiente sob nitrogênio. O produto, uma pasta viscosa à temperatura ambiente, é mostrado por ¹H NMR como sendo majoritariamente o sulfato de amônio desejado. O pH inicial de 3.3 (10% aquoso) é ajustado a 7.38 usando-se NH₄OH a 50°C. Rendimento do éter sulfato de amônio A10-8: 497.2 g. Uma parcela (247.2 g) é reservada para conversão no sal Na (A10-9). ¹H NMR (δ, d₄-MeOH): 5.8 (CH₂=CH-); 4.9 (CH₂=CH-); 4.1 (-O-CH₂-CH₂-OS(O)₂ONH₄).

3 mol de Álcool C10 Etoxilado, Sulfato de Sódio, A10-9



[00111] Éter sulfato de amônio A10-8 (247.2 g) é diluído com metanol (~750 mL) e a mistura é aquecida a 35°C. Solução de hidróxido de sódio (51.5 g de 50% em solução aquosa de NaOH) é adicionada a conta-gotas ao longo de 1 h. Quando a adição estiver completa, a mistura continua por ~30 min, e a mistura então se resfria à temperatura ambiente. Um precipitado branco fino (Na_2SO_4) é removido, e o sólido é enxaguado com metanol adicional. O filtrado amarelo límpido é concentrado até a secura em um evaporador giratório. A espumação torna-se problemática ao fim da rotação, e a secagem é completada sob alto vácuo. O material é aquecido com uma pistola de calor para derretê-lo/fluidificá-lo parcialmente, e vácuo completo é aplicado para dar uma pasta semi-floculante cerosa. Uma pequena alíquota é secada sob alto vácuo por análise de ^1H NMR, e seu espectro é consistente com o produto desejado. O produto em massa, éter sulfato de sódio A10-9, é secado por uma noite sob vácuo completo para dar uma pasta cerosa (254.8 g).

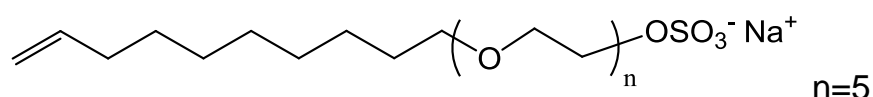
5 Mol de Álcool C10 Etoxilado, Sulfato de Amônio, A10-11



[00112] Álcool etoxilado A10-10 (120 g, 0.32 mol) é carregado a um frasco de fundo redondo equipado com um agitador mecânico, um termopar e uma entrada de nitrogênio. Ácido sulfâmico (32g, 0.33 mol, 1.03 equiv) é adicionado ao material misturado sob nitrogênio. A mistura é aquecida a 100°C e é mantida com agitação vigorosa por ~4 h. Ácido Sulfâmico se dissolve lentamente durante a reação. A análise de ^1H NMR após 4 h indica uma reação completa. A mistura é resfriada a 50°C, e o pH é ajustado com NH_4OH por meio de uma pipeta. pH inicial (a 10% em solução aquosa): 2.85; pH final: 7.5. Rendimento do éter sulfato de amônio A10-11: 148.7 g. Álcool

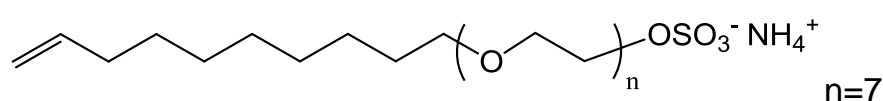
livre ($^1\text{H NMR}$): 1.6% em peso. $^1\text{H NMR}$ (δ , $d_4\text{-MeOH}$): 5.8 ($\text{CH}_2=\text{CH-}$); 4.9 ($\text{CH}_2=\text{CH-}$); 4.1 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OS}(\text{O})_2\text{ONH}_4$).

5 mol de Álcool C10 Etoxilado, Sulfato de Sódio, A10-12



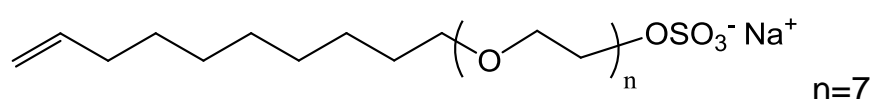
[00113] Éter sulfato de amônio A10-11 (338.1 g) é diluído com metanol (1500 mL) em um frasco de fundo redondo, e a mistura é aquecida a 35°C . Hidróxido de sódio (56.9 g de 50% em solução aquosa de NaOH) é adicionado lentamente com agitação. Quando a adição está completa, um precipitado branco fino (Na_2SO_4) é removido, e o sólido é enxaguado com metanol adicional. O filtrado é concentrado para dar éter sulfato de sódio A10-12. Álcool livre: 1.42%. $^1\text{H NMR}$ (δ , $d_4\text{-MeOH}$): 5.8 ($\text{CH}_2=\text{CH-}$); 4.9 ($\text{CH}_2=\text{CH-}$); 4.1 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OS}(\text{O})_2\text{ONa}$).

7 Mol de Álcool C10 Etoxilado, Sulfato de Amônio, A10-14



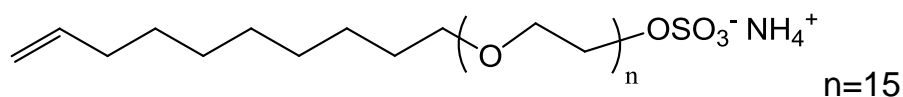
[00114] Álcool etoxilado A10-13 (412 g, 0.89 mol) é carregado a um frasco de fundo redondo equipado com um agitador mecânico, um termopar e uma entrada de nitrogênio. Ácido sulfâmico (88.7 g, 0.91 mol, 1.03 equiv) é adicionado ao material misturado sob nitrogênio. A mistura é aquecida a 105°C e mantida por $\sim 3\text{h}$, e ácido sulfâmico se dissolve lentamente durante a reação. Após 3 h a 105°C , a mistura é resfriada à temperatura ambiente sob nitrogênio. O líquido viscoso é reaquecido a 50°C para ajuste de pH usando-se NH_4OH aquoso. pH inicial: 3.3 (10% aquoso); pH final: 7.6. Rendimento do éter sulfato de amônio A10-14: 500.7 g. Metade deste produto é convertido ao sal Na correspondente (A10-15). Álcool livre (por $^1\text{H NMR}$): não detectado. $^1\text{H NMR}$ (δ , CDCl_3): 5.8 ($\text{CH}_2=\text{CH-}$); 4.9 ($\text{CH}_2=\text{CH-}$); 4.2 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OS}(\text{O})_2\text{ONH}_4$).

7 mol de Álcool C10 Etoxilado, Sulfato de Sódio, A10-15



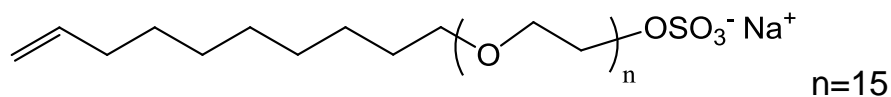
[00115] Éter sulfato de amônio A10-14 (250.7 g) é diluído com metanol (~750 mL) e a mistura é aquecida a 35°C. Solução de hidróxido de sódio (37 g de 50% em solução aquosa de NaOH) é adicionada a conta-gotas ao longo de ~1 h. Quando a adição estiver completa, a mistura continua por ~30 min, e a mistura então é resfriada à temperatura ambiente. Um precipitado branco fino (Na₂SO₄) é removido por filtragem, e o sólido é enxaguado com metanol adicional. O filtrado amarelo límpido é concentrado em um evaporador giratório. A espumação torna-se problemática, e a secagem é completa sob alto vácuo. O material é aquecido com uma pistola de calor para fluidificá-lo parcialmente, e vácuo completo é aplicado até o cessar da evolução de voláteis. Uma pequena alíquota é secada sob alto vácuo para análise de ¹H NMR, o que dá um espectro consistente com o produto desejado. O sulfato de sódio alcoólico secado, A10-15, é um xarope espesso à temperatura ambiente. Rendimento: 247.8 g. Álcool livre (por ¹H NMR): não detectado. ¹H NMR (δ, CDCl₃): 5.7 (CH₂=CH-); 4.9 (CH₂=CH-); 4.1 (-O-CH₂-CH₂-OS(O)₂ONa).

15 mol de Álcool C10 Etoxilado, Sulfato de Amônio, A10-17



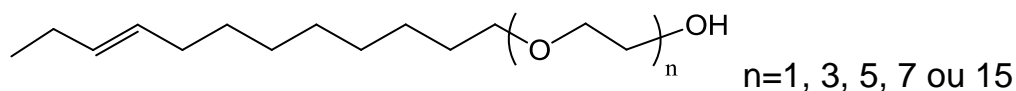
[00116] Uma caldeira equipada com um agitador mecânico, termopar, controlador de temperatura, manto de aquecimento, entrada de nitrogênio e condensador é carregada com álcool moltenotoxilado A10-16," (445.8 g), e ácido sulfâmico (53.9 g). A mistura é aquecida com forte agitação a 105°C e mantida por 2 h. A análise de ¹H NMR após indica uma reação completa. A mistura é refrigerada a 60°C, e o pH é ajustado para o neutro com hidróxido de amônio (10% em solução aquosa). Rendimento do éter sulfato de amônio A10-17: 488 g. Álcool livre (por ¹H NMR): não detectado. ¹H NMR (δ, d₄-MeOH): 5.8 (CH₂=CH-); 5.0 (CH₂=CH-); 4.1 (-O-CH₂-CH₂-OS(O)₂ONH₄).

15 mol de Álcool C10 Etoxilado, Sulfato de Sódio, A10-18



[00117] O Éter sulfato de amônio A10-17 (237 g) e metanol (1.5 L) são carregados em um frasco de fundo redondo. A solução é aquecida a 35°C, e hidróxido de sódio (20.5 g de 50% em solução aquosa de NaOH) é adicionado a conta-gotas. Completa a adição, o material é concentrado em um evaporador giratório, e então secado sob vácuo por 4 h. Rendimento do álcool sulfato de sódio A10-18: 231 g. Álcool livre (por ^1H NMR): não detectado. ^1H NMR (δ , d_4 -MeOH): 5.8 ($\text{CH}_2=\text{CH}$ -); 4.9 ($\text{CH}_2=\text{CH}$ -); 4.1(-O- CH_2 - CH_2 -OS(O) $_2$ ONa).

Etoxilação de 9-Dodecen-1-ol para Produzir Etoxilatos de Álcool de 1, 3, 5, 7, e 15 mol (A12-4, A12-7, A12-10, A12-13 e A12-16, respectivamente)



[00118] Etoxilações são executadas sequencialmente usando-se um reator para preparar etoxilatos insaturados de álcool a partir de 9-dodecen-1-ol que têm, em média, 1, 3, 5, 7 ou 15 unidades de oxietileno.

[00119] O procedimento usado para fazer os produtos correspondentes a partir de 9-decen-1-ol é geralmente seguido. Assim, 9-dodecen-1-ol (3682.6 g) é carregado em um reator de pressão de 2.5 L. KOH líquido (45%, 34.0 g) é adicionado. O reator é selado e aquecido a 100°C sob nitrogênio, com agitação. A ~100°C, vácuo é aplicado para remover água. Os conteúdos são adicionalmente aquecidos a 115°C sob vácuo completo e mantidos por 3 h com uma aspensão de nitrogênio. Vácuo é liberado, e uma amostra removida tem um conteúdo de água de 0.03%.

[00120] A matéria seca de álcool catalisado remanescente (3584.5 g) é aquecida a 145°C. O reator é pressurizado com nitrogênio e ventilado três vezes. Óxido de etileno (850 g, 1 mol por mol de iniciador) é introduzido no reator a 145-160°C. Após a adição de EO, a mistura digere por 1 h a 150-160°C até que a pressão do reator se equilibre. A mistura é refrigerada a 60°C e parcialmente drenada (1167.0 g removidos) para prover o 1 mol de álcool insaturado etoxilado A12-4. Valor do hidroxil: 246.4 mg KOH/g; valor

de iodo: amostra de 106.8 g I₂/100 g; glicol de polietileno: 0.26%. ¹H NMR (δ, CDCl₃): 5.3 (-CH=CH-); 3.7-3.4 (-CH₂-CH₂-O-); 0.9 (CH₃-).

[00121] Os conteúdos do reator (3267.8 g) são reaquecidos a 150°C e o reator é ventilado com nitrogênio, conforme descrito anteriormente. Óxido de etileno (1250 g, 2 mol adicionais por mol de iniciador; 3 mol de EO por mol de 9-decen-1-ol carregado) é adicionado à matéria a 145-160°C. Após a digestão por 1 h a 150-160°C, a mistura é resfriada a 60°C e parcialmente drenada (1219.8 g removidos) para recuperar o álcool insaturado etoxilado de 3 mol, A12-7. Valor do hidroxil: 177.4 mg de KOH/g; valor de iodo: 76.8 g I₂/100 g de amostra; glicol de polietileno: 0.57%. ¹H NMR (δ, CDCl₃): 5.3

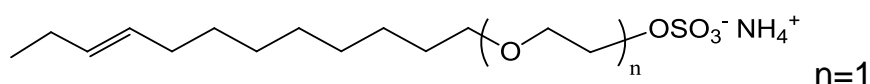
(-CH=CH-); 3.7-3.4 (-CH₂-CH₂-O-); 0.9 (CH₃-).

[00122] Os conteúdos do reator (3298.0 g) são reaquecidos a 150°C, conforme descrito acima. Óxido de etileno (915 g, 2 mol adicionais por mol de iniciador; 5 mol de EO por mol de 9-decen-1-ol carregado) é adicionado à matéria a 145-160°C. Após a digestão por 1 h a 150-160°C, a mistura é resfriada a 60°C e parcialmente drenada (1170.9 g removidos) para recuperar o álcool insaturado etoxilado de 5 mol, A12-10. Valor do hidroxil: 137.4 mg de KOH/g; valor de iodo: 59.7 g I₂/amostra de 100 g; glicol de polietileno: 0.42%. ¹H NMR (δ, d₄-MeOH): 5.4 (-CH=CH-); 3.7-3.4 (-CH₂-CH₂-O-); 0.95 (CH₃-).

[00123] Os conteúdos do reator (3042.1 g) são reaquecidos a 150°C, conforme descrito acima. Óxido de etileno (660 g, 2 mol adicionais por mol de iniciador; 7 mol de EO por mol de 9-decen-1-ol carregado) é adicionado à matéria a 145-160°C. Após a digestão por 1 h a 150-160°C, a mistura é resfriada a 60°C e parcialmente drenada (1547 g removidos) para se recuperar o álcool insaturado etoxilado de 7 mol, A12-13. Valor do hidroxil: 112.5 mg de KOH/g; valor de iodo: 48.5 g I₂/100 g de amostra; glicol de polietileno: 0.44%. ¹H NMR (δ, d₄-MeOH): 5.4 (-CH=CH-); 3.7-3.4 (-CH₂-CH₂-O-); 0.95 (CH₃-).

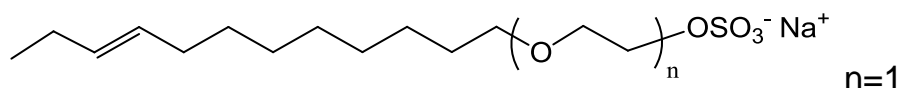
[00124] Os conteúdos do reator (2155.1 g) são reaquecidos a 150°C. Óxido de etileno (1535 g, 8 mol adicionais por mol de iniciador; 15 mol de EO por mol de 9-dodecen-1-ol carregado) é adicionado à matéria a 150-160°C. Após a digestão por 1 h a 150-160°C, a mistura é resfriada a 60°C e drenada para prover o álcool insaturado etoxilado de 15 mol, A12-16 (3680.5 g). Valor do hidroxil: 63.3 mg de KOH/g; valor de iodo: 27.7 g I₂/amostra de 100 g; glicol de polietileno: 1.2%. ¹H NMR (δ, d₄-MeOH): 5.4 (-CH=CH-); 3.7-3.4 (-CH₂-CH₂-O-); 0.95 (CH₃-).

1 Mol de Álcool C12 Etoxilado, Sulfato de Amônio, A12-5



[00125] Álcool etoxilado A12-4 (360 g), ácido sulfâmico (183.7 g), ureia (6.5 g) e dioxano (700 mL) são carregados em um frasco e lentamente aquecidos a 105°C. Após 4 h, a análise de ¹H NMR mostra uma reação completa. A mistura é diluída com clorofórmio (500 mL), filtrada por gravidade usando-se um funil Buchner e dois papéis Whatman de 15-cm, e então filtrada a vácuo para remover a ureia e o ácido sulfâmico insolúvel. O filtrado é concentrado tanto quanto possível em um evaporador giratório (1 h, 60°C). O produto é então transferido a uma assadeira e secado à massa constante em um forno a vácuo a 70°C para dar éter sulfato de amônio A12-5 como um gel viscoso. Óleo livre: 0.94%. ¹H NMR (δ, d₄-MeOH): 5.4 (-CH=CH-); 4.1 (-O-CH₂-CH₂-OS(O)₂ONH₄); 0.9 (CH₃-).

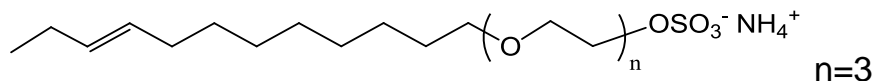
1 Mol de Álcool C12 Etoxilado, Sulfato de Sódio, A12-6



[00126] O Éter sulfato de amônio A12-5 (250 g) é carregado em um frasco de fundo redondo e diluído com metanol (500 g). Uma quantidade equimolar de hidróxido de sódio (61.5 g de 50% em solução aquosa de NaOH) é adicionada lentamente. A solução é concentrada em um evaporador giratório a 40°C, e então a 50°C por 2 h. O composto de sulfato de sódio espuma durante a concentração, de modo que é transferido a uma

panela assadeira e secado em um forno a vácuo (50°C, 20 mm Hg) por 4 h. O éter sulfato de sódio, A12-6, é um sólido ceroso. Óleo livre: 0.82%. $^1\text{H NMR}$ (δ , d_4 -MeOH): 5.4 (-CH=CH-); 4.1 (-O-CH₂-CH₂-OS(O)₂ONa); 0.9 (CH₃-).

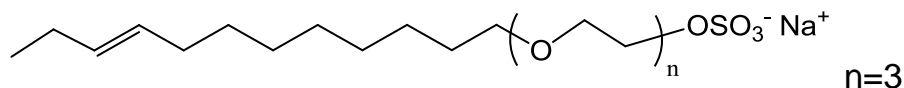
3 mol de Álcool C12 Etoxilado, Sulfato de Amônio, A12-8



[00127] Álcool etoxilado A12-7 (406.1 g, 1.28 mol) é carregado em um frasco de fundo redondo equipado com um agitador mecânico, um termopar e uma entrada de nitrogênio. Ácido sulfâmico (103.3 g, 1.32 mol, 1.03 equiv) é adicionado ao material misturado sob nitrogênio. A mistura é aquecida a 105°C com agitação vigorosa, e ácido sulfâmico se dissolve lentamente durante a reação. Após 8 h a 105°C, H NMR ¹ mostra que a reação está 98% completa. O pH é ajustado para 7.6 usando-se NH₄OH. Rendimento do éter sulfato de amônio A12-8: 517.2 g. % de óleo livre (por $^1\text{H NMR}$): 5.6 %. $^1\text{H NMR}$ (δ , d_4 -MeOH): 5.4

(-CH=CH-); 4.1 (-O-CH₂-CH₂-OS(O)₂ONH₄); 0.9 (CH₃-).

3 Mol de Álcool C12 Etoxilado, Sulfato de Sódio, A12-9



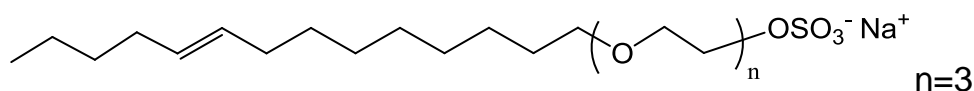
[00128] Álcool etoxilado A12-7 (155 g), é carregado a um frasco de 500 mL de fundo redondo equipado com um agitador mecânico, um termopar e uma entrada de nitrogênio. Ácido sulfâmico (49 g) é adicionado ao material misturado sob nitrogênio. A mistura é aquecida a 105°C e mantida por 4 h. O ácido sulfâmico se dissolve lentamente durante a reação.

[00129] A mistura de reação é diluída com metanol (~450 mL), e solução de hidróxido de sódio (40 g de 50% em substância aquosa de NaOH) é adicionada a conta-gotas ao longo de 30 minutos. Quando a adição estiver completa, a mistura continua por ~15min, e a mistura então é resfriada à temperatura ambiente. Um precipitado branco fino (Na₂SO₄) é removido por filtragem, e o sólido é enxaguado com metanol adicional. O filtrado amarelo límpido é concentrado até a secura em um evaporador giratório. A

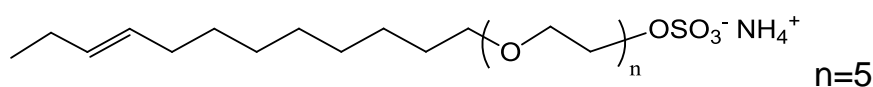
espumação torna-se problemática ao fim da rotação, e a secagem é completada sob alto vácuo. O material é aquecido com uma pistola de calor para derretê-lo/fluidificá-lo parcialmente, e vácuo completo é aplicado para dar uma pasta semi-floculante cerosa. Uma pequena alíquota é secada sob alto vácuo por análise de ^1H NMR, e seu espectro é consistente com o produto desejado. O produto em massa, éter sulfato de sódio A12-9, é secado por uma noite sob vácuo completo.

3 Mol de Álcool C14 Etoxilado, Sulfato de Sódio, A14-7

[00130] O procedimento usado para se fabricar A12-9 é geralmente seguido começando-se com 9-tetradecen-1-ol para produzir A14-7, um sulfato de sódio alcoólico C14 etoxilado (3 EO):

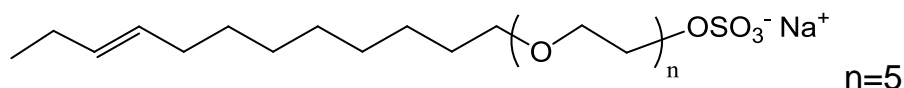


5 Mol de Álcool C12 Etoxilado, Sulfato de Amônio, A12-11



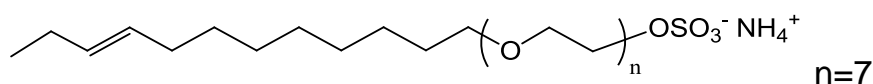
[00131] Álcool etoxilado A12-10 (402 g, 0.99 mol), é carregado em um frasco de fundo redondo equipado com um agitador mecânico, um termopar e uma entrada de nitrogênio. Ácido sulfâmico (99.4 g, 1.02 mol, 1.03 equiv) é adicionado ao material misturado sob nitrogênio. A mistura é aquecida a 105°C e mantida por ~3 h com agitação vigorosa, e ácido sulfâmico se dissolve lentamente durante a reação. A análise de ^1H NMR após 3 h indica uma reação completa. Agitação a 105°C continua por 0.5 h. A mistura é resfriada a 50°C, e o pH é ajustado com NH_4OH por meio de uma pipeta. pH inicial (a 10% em solução aquosa): 2.9; pH final: 7.1. Rendimento do sulfato NH_4 de éter A12-11: 498.1 g. Álcool livre (^1H NMR): não detectado ^1H NMR (δ , CDCl_3): 5.4 (-CH=CH-); 4.15 (-O-CH₂-CH₂-OS(O)₂ONH₄); 0.9 (CH₃-).

5 Mol de Álcool C12 Etoxilado, Sulfato de Sódio, A12-12



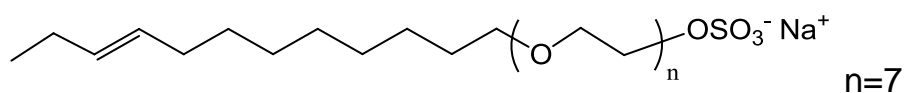
[00132] Éter sulfato de amônio A12-11 (247.8 g) é diluído com metanol (750 mL) em um frasco de fundo redondo, e a mistura é aquecida a 35°C. Hidróxido de sódio (40 g de 50% em solução aquosa de NaOH) é adicionado ao longo de 1 h com agitação. Quando a adição estiver completa, a mistura continua por 30 min, e a mistura então é resfriada à temperatura ambiente. Um precipitado branco fino (Na_2SO_4) é removido, e o sólido é enxaguado com metanol adicional. O filtrado é concentrado em um evaporador giratório a 50°C seguido de secagem sob alto vácuo. A análise ^1H NMR de uma amostra é consistente com o produto desejado, éter sulfato de sódio A12-12, que é um gel viscoso à temperatura ambiente. Rendimento: 260.5 G. Álcool livre (por ^1H NMR): 0.4%. ^1H NMR (δ , CDCl_3): 5.35 ($-\text{CH}=\text{CH}-$); 4.1 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OS}(\text{O})_2\text{ONa}$); 0.9 (CH_3-).

7 Mol de Álcool C12 Etoxilado, Sulfato de Amônio, A12-14



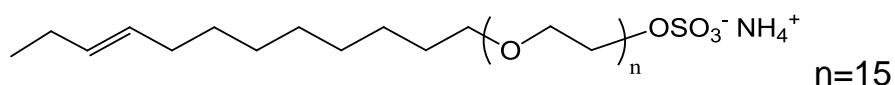
[00133] Álcool etoxilado A12-13 (416 g, 0.84 mol) é carregado em um frasco de fundo redondo equipado com um agitador mecânico, um termopar e uma entrada de nitrogênio. Ácido sulfâmico (84.4 g, 0.87 mol, 1.03 equiv) é adicionado ao material misturado sob nitrogênio. A mistura é aquecida a 105°C e mantida por ~3h, e ácido sulfâmico se dissolve lentamente durante a reação. Após 3 h a 105°C, a mistura é resfriada à temperatura ambiente sob nitrogênio. A mistura é reaquecida a 80°C, e a análise de ^1H NMR confirma uma reação completa. O líquido viscoso é resfriado a 50°C para ajuste de pH usando-se NH_4OH aquoso. pH inicial: 3.4 (10% aquoso); pH final: 7.3. Rendimento do éter sulfato de amônio A12-14: 495.4 g. Álcool livre (por ^1H NMR): não detectado. ^1H NMR (δ , CDCl_3): 5.3 ($-\text{CH}=\text{CH}-$); 4.15 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OS}(\text{O})_2\text{ONH}_4$); 0.9 (CH_3-).

7 Mol de Álcool C12 Etoxilado, Sulfato de Sódio, A12-15



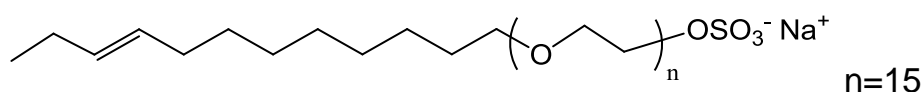
[00134] Éter sulfato de amônio A12-14 (247.8 g) é diluído com metanol (~750 mL) e a mistura é aquecida a 35°C. Hidróxido de sódio (33.6 g de 50% em solução aquosa de NaOH) é adicionado a conta-gotas ao longo de ~1 h. Quando a adição estiver completa, a mistura continua por ~30 min, e a mistura então é resfriada à temperatura ambiente. Um precipitado branco fino (Na₂SO₄) é removido por filtragem, e o sólido é enxaguado com metanol adicional. O filtrado límpido amarelo é concentrado em um evaporador giratório a 60°C, seguido de conclusão por secagem sob alto vácuo. Uma pequena amostra é secada sob alto vácuo para análise de ¹H NMR, o que dá um espectro consistente com o produto desejado. O sulfato de sódio alcoólico seco, A12-15, é um líquido viscoso à temperatura ambiente. Rendimento: 249 g. Álcool livre (por ¹H NMR):0.4%. ¹H NMR (δ, CDCl₃):5.3 (-CH=CH-); 4.15 (-O-CH₂-CH₂-OS(O)₂ONa); 0.9 (CH₃-).

15 Mol de Álcool C12 Etoxilado, Sulfato de Amônio, A12-17



[00135] Um frasco equipado com um agitador mecânico, um termopar e uma entrada de nitrogênio é carregado com álcool etoxilado A12-16 (450.2 g) e ácido sulfâmico (53.3 g, 0.55 mol, 1.03 equiv). A mistura é aquecida com forte agitação a 105°C e mantida por 3 h. A análise de ¹H NMR após indica uma reação completa. A mistura é refrigerada a 60°C, e o pH é ajustado para o neutro com hidróxido de amônio (10% em solução aquosa). Rendimento do éter sulfato de amônio A12-17:503.5 g. Álcool livre (por ¹H NMR): não detectado. ¹H NMR (δ, d₄-MeOH):5.4 (-CH=CH-); 4.1 (-O-CH₂-CH₂-OS(O)₂ONH₄); 0.95 (CH₃-).

15 Mol de Álcool C12 Etoxilado, Sulfato de Sódio, A12-18



[00136] O Éter sulfato de amônio A12-17 (247.8 g) e metanol (500 mL) são carregados em um frasco de fundo redondo. A solução é aquecida a 30°C, e hidróxido de sódio (21.4 g de 50% em solução aquosa de NaOH) é

adicionado a conta-gotas. Completa a adição, o material é transferido a um frasco Büchi e concentrado em um evaporador giratório (40°C a 60°C), e então secado sob vácuo por 4 h. Rendimento do éter sulfato de sódio A12-18: 230.3 G. Álcool livre (por ^1H NMR): não detectado. ^1H NMR (δ , d_4 -MeOH): 5.8 ($\text{CH}_2=\text{CH}$ -); 4.9 ($\text{CH}_2=\text{CH}$ -); 4.1 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OS}(\text{O})_2\text{ONa}$).

Sulfatação de Película Descendente de Álcool Insaturado C12:
Preparação de A12-99

[00137] Em um reator de lote mantido a 40°C sob um fluxo de nitrogênio (5 L/min), 9-dodecen-1-ol ("A12-1," 41.38 g, 0.225 mol) é adicionado. Trióxido de enxofre (21.54 g, 0.269 mol) é evaporado ao longo de 45 min. por meio de um vaso flash de 140°C e é borbulhado pelo reator usando-se a corrente de nitrogênio. A taxa de adição de SO_3 é ajustada para manter a temperatura de reação a ou abaixo de 50°C. Ao fim da adição, a mistura de reação é mantida por 5 minutos adicionais para se obter um ácido escuro viscoso. Uma parcela (50.1 g) deste ácido é adicionada então a uma solução agitada da água (131.6 g) e de solução de NaOH de 50% em solução aquosa (18.2 g), e então a solução resultante é mantida a 70°C por 1 h.

[00138] A análise da composição resultante, A12-99, revela: 45% de sulfato de álcool primário insaturado, 40% de sulfato de álcool primário hidroxialquil secundário; 12% de sulfonatos. Por contraste, a preparação de A12-3 a partir de 9-dodecen-1-ol dá quase todos os sulfatos de álcool primário insaturados.

Sulfatação de Película Descendente de Etoxilado de Álcool Insaturado C12: Preparação de A12-20

[00139] O procedimento usado para se fazer A12-99 é seguido geralmente do uso de um etoxilado de álcool C12 (2.2 EO) em vez de 9-dodecen-ol. A análise da composição resultante, A12-20, revela: 88% de sulfato de etoxilato de álcool insaturado, 3% de sulfato de etoxilato de álcool hidroxialquil; 5% de sulfonatos.

Triagem de Dispersante Agrícola:

[00140] O potencial de uma composição para uso como um dispersante agrícola é avaliado por seu desempenho com cinco ingredientes ativos típicos de pesticida: atrazina, clorotalonil, diuron, imidacloprida e tebuconazol. O desempenho de cada amostra de dispersante é avaliado em comparação com cinco dispersantes Stepsperse® DF-100, DF-200, DF-400, DF-500 e DF-600 (todos produtos da Stepan Company), e cada qual é testado com um agente molhante aniônico.

[00141] Uma amostra de triagem é preparada conforme mostrado abaixo para cada ingrediente ativo. Agentes molhantes, argilas e diversos aditivos são incluídos ou excluídos do processo de triagem conforme necessário. A percentagem em peso do pesticida (“material técnico”) na formulação depende do nível ativo desejado do produto final. O nível ativo escolhido é semelhante ao de outros produtos no mercado. Se este for um novo ingrediente ativo, então o nível ativo mais alto é usado.

[00142] Amostras são avaliadas em águas de diversas durezas, neste caso, 342 ppm e 1000 ppm. As avaliações iniciais são executadas à temperatura ambiente. Outras temperaturas podem ser analisadas conforme desejado. A água de 342 ppm é feita dissolvendo-se cloreto de cálcio anidro (0.304 g) e hexahidrato de cloreto de magnésio (0.139 g) em água deionizada e diluindo-se a 1 L. A água de 1000 ppm é feita semelhantemente, usando-se 0.89 g de cloreto de cálcio e 0.40 g de hexahidrato de cloreto de magnésio.

[00143] Material técnico (60-92% em peso), agente molhante (0.51.0% em peso quando usado), sílica (0.5-1.0% em peso) e argila (contrapeso) são mesclados em um recipiente apropriado. A mescla é moída a um tamanho de partículas de pelo menos um $d(90)$ de $<20 \mu$ usando-se um martelo e moedores de ar/jato, conforme necessário. O dispersante de teste (0.1 g) é adicionado à água de teste (50 mL) em uma proveta e misturado por 1-2 min. Pó moído contendo o material técnico (1.0 g) é adicionado à solução dispersante e misturado até que todo o pó esteja molhado (2-5 min.). A mistura é transferida a um cilindro de 100 mL usando-se água de teste

adicional para enxague da proveta e é então diluída a volume. O cilindro é rolhado e invertido dez vezes, e então deixado em pé. Inspeção visual é executada a $t=0.5, 1.0, 2.0$ e 24 horas, e a quantia de sedimento observada (em mL) é registrada. Traços de sedimento = “Tr” reunidos também são abreviados como “FI” (vide Tabelas 2A, 2B e 2C).

[00144] Os resultados gerais em relação aos controles são resumidos na Tabela 1; quinze amostras têm desempenho pelo menos tão bom quanto o dos controles, um (A12-5) é superior. Detalhes dos testes individuais são relatados nas Tabelas 2A, 2B e 2C.

Tabela 1. Desempenho como um Dispersante Agrícola				
Amostra	Avaliação		Amostra	Avaliação
A10-5	bom		A10-17	bom
A10-6	bom		A10-18	bom
A10-8	bom		A12-5	superior
A10-9	bom		A12-8	bom
A10-11	bom		A12-9	bom
A10-12	bom		A12-11	bom
A10-14	bom		A12-12	bom
A10-15	bom		A12-14	bom
Controle	bom			

Tabela 2A. Testagem de Dispersantes Agrícolas: Agente Molhante Aniônico Incluso									
Resultados de sedimentação a 1 h; 24 h (mL)									
	água de teste, ppm	DF-200	DF-500	A10-5	A10-6	A10-8	A10-9		
Diuron	342	0.25-0.5; 1	Tr; 1	0.5; 0.75-1	0.25-0.5; 0.5-1	0.5-0.75; 1-1.25	0.5; 1.0-1.25		
	1000	0.5-1; 1-1.25	2-2.5; 2	0.5-0.75; 1	0.5; 1	0.5-0.75; 1-1.25	0.5-0.75; 1.25-1.75		
Clorotalonil	342	0.25; 1.5	Tr; 1.25	0.5-1.5; 2-2.25	0.5-0.75; 1.25-1.5	0.25-0.5; 1-1.25	0.75-1.0; 1.5-1.75		
	1000	Tr; 1.75	5; 3.5	0.5-0.75; 1-1.5	0.75; 1.5	0.25-0.75; 1.75-2.0	0.25; 0.5-0.75		
Imidacloprida	342	Tr; 1-1.5	Tr; 1.5-2	floculada	floculada	4.75-5.0; Fl.	2.75-3.0; Fl.		
	1000	Tr; 2	1-1.5; 3	floculada	floculada	4.5-4.75; Fl.	3.5-3.75; Fl.		
Tebuconazol	342	0; 1	Tr; 1	floculada	floculada	floculada	floculada		
	1000	0.5-1; 3.5-4	12; 5	floculada	floculada	floculada	floculada		
Atrazina	342	Tr; 1	Tr; 1	0.25; 1.25-1.5	0.25-0.5; 1-1.25	Tr-0.25; 1.25-1.5	0.25; 0.75-1.25		
	1000	Tr; 2	7; 4	0.25; 1-1.25	0.25; 1-1.25	0.25; 1.5-1.75	0.25; 1.5-2.0		
Avaliação		controle	controle	bom	bom	bom	bom		

Tabela 2B. Testagem de Dispersantes Agrícolas: Agente Molhante Aniónico Incluso								
Resultados de sedimentação a 1 h; 24 h (mL)								
	água de teste, ppm	A10-11	A10-12	A10-14	A10-15	A10-17	A10-18	
Diuron	342	0.5; 1	0.5-0.75; 1.5-1.75	0.5-0.75; 0.75-1.0	0.5-0.75; 1.25-1.5	0.5-0.75; 1.0-1.25	0.5-0.75; 1.25-1.5	
	1000	0.75; 2	0.75; Fl.	1.25-1.5; Fl.	0.5-0.75; 1.25-1.5	1.25-1.5; Fl.	1.0-1.25; Fl.	
Clorotalonil	342	0.5-0.75; 1.5-1.75	0.75; 1.75- 2.0	0.25-0.75; 0.75-1.0	0.25-0.75; 1.5-1.75	0.75-1.25; 1.75-2.0	0.25; 1.5- 1.75	
	1000	0.5; 1-1.25	0.75-1.0; 1.5-1.75	0.25-0.5; 1.0-1.25	0.75-1.25; 2	0.5-0.75; 1.25-1.5	0.25; 1.0- 1.25	
Imidacloprid a	342	floculada	2.0-2.25; Fl.	4.0-4.25; Fl.	floculada	floculada	floculada	
	1000	floculada	2; Fl.	3.75; Fl.	floculada	floculada	floculada	
Tebuconazol	342	floculada	floculada	floculada	floculada	floculada	floculada	
	1000	floculada	floculada	floculada	floculada	floculada	floculada	
Atrazina	342	0.5; 1.75	0.25; 1	0.25-0.5; 1.5-1.75	0.25-0.5; 1.0-1.25	0.25-0.75; 1	0.25; 1.0- 1.25	
	1000	0.5; 1.75-2	0.25; 1	0.25; 1.25- 1.5	Ti-0.25; 0.75-1.0	0.25-0.5; 1.0-1.25	0.25; 1.5	
Avaliação		bom	bom	bom	bom	bom	bom	bom

Tabela 2C. Testagem de Dispersantes Agrícolas: Agente Molhante Aniônico Incluso									
Resultados de sedimentação a 1 h; 24 h (mL)									
	água de teste, ppm	A12-5	A12-8	A12-9	A12-11	A12-12	A12-14		
Diuron	342	0.5-0.75; 1.0-1.25	0.5-1.0; 1.25-2.25	0.5; Fl.	1.0-1.5; 2.0-2.5	1.0; 2.0	1.0-1.25; 1.5		
	1000	0.5; 0.75-1.0	2.0; Fl.	floculada	2.0-2.25; Fl.	1.75; Fl.	2.25; Fl.		
Clorotalonil	342	0.25; 1.0-1.25	0.5-0.75; 2.0	0.5-0.75; 1.25-1.5	0.5-1.25; 1.0-1.5	0.25-0.5; 0.75-1.0	0.5-0.75; 1.5-1.75		
	1000	0.25-0.5; 1.0-1.25	0.5; 1.5-1.75	0.5; 1.25-1.5	0.75-1.5; 1.5-2.75	0.5-1.0; 1.0-1.5	0.25-0.5; 1.0-1.5		
Imidacloprida	342	0.5; 1.0-1.5	0.75; 1.5	1.75-2; Fl.	1.0-1.25; 2.0-2.5	1.0; 2.0-2.5	0.75; 1.75-2.0		
	1000	1.0; Fl.	3.25; 2.5	floculada	2.0-2.5; 2.0-2.5	3.0; 2.0-2.5	2.75; 2.0		
Tebuconazol	342	Tr; 0.5-0.75	Tr; 1.25	Tr; 1.75-2.0	Tr; 3.0-3.25	Tr; 3.0-3.25	Tr; 4.0		
	1000	Tr; 1	floculada	floculada	floculada	floculada	floculada		
Atrazina	342	0.25; 1-1.25	0.25-0.5; 1.0-1.5	0.25; 1-1.75	0.25-0.5; 1.0-1.25	0.5; 1.0-1.25	0.25-0.5; 1.75-2.0		
	1000	0.25; 1.0	0.5-0.75; 2.0-2.25	0.25; 1.25-1.75	0.5-1.0; 1.0-2.25	0.25-1.0; 2.0-2.25	0.25-0.5; 1.0-1.5		
Avaliação		superior	bom	bom	bom	bom	bom		

Teste de Formulação Herbicida Solúvel em Água

[00145] Surfactantes candidatos para aplicações de herbicidas solúveis em água são examinados como uma substituição para a porção de mescla aniônica, não aniônica ou aniônica/não aniônica e comparados a um adjuvante conhecido na indústria padrão para uso em paraquat, uma formulação concentrada de herbicida solúvel em água. Um teste de diluição

padrão é conduzido, por meio do qual os concentrados são diluídos em água para determinar se a solubilidade é completa.

[00146] Controle: Paraquat (9.13 g de 43.8% em material ativo) é adicionado a um frasco de vidro de 20 mL. Um adjuvante de paraquat conhecido na indústria (2.8 g) é adicionado e vigorosamente mexido por 30 s. Água deionizada (8.07 g) é adicionada, e a mistura é retomada por 30 s. Água-padrão 342 ppm (47.5 mL) é adicionada a um cilindro Nessler de 50 mL, o qual é rolhado e equilibrado em um banho de água de 30°C. Uma vez equilibrado o teste de água, o paraquat formulado (2.5 mL) é adicionado com uma pipeta ao cilindro. O cilindro é rolhado e invertido dez vezes. Solubilidade é registrada como completa ou incompleta. Permite-se aos cilindros repousar em pé, e a quantidade (em mL) e o tipo de separação são registrados após 30 min., 1 h, 2 h e 24 h. Os resultados do teste de solubilidade aparecem na Tabela 3, abaixo.

[00147] Amostra de teste aniônica: Paraquat (4.57 g de 43.8% em material ativo) é adicionado a um frasco de vidro de 20 mL. Um surfactante alquil fenol etoxilato de oito a dez mol 0.7 g) é adicionado e vigorosamente mexido por 30 s. A amostra de teste (0.7 g) é adicionada e a mistura é retomada por 30 s. Água deionizada (4.03 g) é adicionada, e a mistura é retomada por 30 s. Uma amostra de 2.5 mL do paraquat formulado é adicionada a 47.5 mL de água de dureza de 342 ppm, e o teste continua conforme descrito acima para a amostra de controle.

[00148] Amostra não iônica de teste: Paraquat (4.57 g de 43.8% em material ativo) é adicionado a um frasco de vidro de 20 mL. A amostra de teste (0.7 g) é adicionada e misturada vigorosamente por 30 s. O alquilbenzenossulfonato linear de sódio ("NaLas", 0.7 g) é adicionado e a mistura é retomada por 30 s. Água deionizada (4.03 g) é adicionada, e a mistura é retomada por 30 s. Uma amostra de 2.5 mL do paraquat formulado é adicionada a 47.5 mL de água de dureza de 342 ppm, e o teste continua conforme descrito acima para a amostra de controle.

[00149] Amostra de teste adjuvante (aniônica/não iônica): Paraquat (4.57 g de 43.8% em material ativo) é adicionado a um frasco de vidro de 20 mL. A amostra de teste (1.4 g) é adicionada e misturada vigorosamente por 30 s. Água deionizada (4.03 g) é adicionada, e a mistura é retomada por 30 s. Uma amostra de 2.5 mL do paraquat formulado é adicionada a 47.5 mL de água de dureza de 342 ppm, e o teste continua conforme descrito acima para a amostra de controle.

[00150] Critérios para a solubilidade de emulsão: As amostras devem ser tão boas quanto ou melhores que o controle sem separação após uma hora. Nove amostras de teste têm desempenho tão bom quanto o controle no teste de estabilidade da emulsão, enquanto quinze dão um resultado superior. Os resultados aparecem na Tabela 3.

Tabela 3: Teste de Formulação Herbicida Solúvel em Água: Estabilidade da emulsão, separação por mL										
amostra	Aniônico			Não iônico			Adjuvante			Avaliação
	sol	1 h	24 h	sol	1 h	24 h	sol	1 h	24 h	
A10-2	S	0	0	D	0	Tr	S	0	0	bom
A10-3	S	0	0	D	0	Tr	S	0	0	bom
A10-5	S	0	0	D	0	Tr	S	0	0	bom
A10-6	S	0	0	D	0	Tr	S	0	0	bom
A10-8	S	0	0	S	0	0	S	0	0	superior
A10-9	S	0	0	S	0	0	S	0	0	superior
A10-11	S	0	0	S	0	0	S	0	0	superior
A10-12	S	0	0	S	0	0	S	0	0	superior
A10-14	S	0	0	S	0	0	S	0	0	superior
A10-15	S	0	0	S	0	0	S	0	0	superior
A10-17	S	0	0	S	0	0	S	0	0	superior
A10-18	S	0	0	S	0	0	S	0	0	superior
A12-2	S	0	0	D	0	0	D	0	0	bom
A12-3	S	0	0	D	0	Tr	D	0	Tr	bom
A12-5	S	0	0	D	0	0.5	S	0	0	bom
A12-6	S	0	0	D	0	0	S	0	0	bom
A12-8	S	0	0	I	1	2.2	S	0	0	bom
A12-9	S	0	0	S	0	0	S	0	0	superior
A12-11	S	0	0	S	0	0	S	0	0	superior
A12-12	S	0	0	S	0	0	S	0	0	superior

A12-14	S	0	0	S	0	0	S	0	0	superior
A12-15	S	0	0	S	0	0	S	0	0	superior
A12-17	S	0	0	S	0	0	S	0	0	superior
A12-18	S	0	0	S	0	0	S	0	0	superior
D=dispersível; S=solúvel; I=insolúvel; Tr=traço Resultado do controle: Solubilidade: D; 1 h: 0 mL; 24 h: Tr.										

Produtos Agrícolas: Emulsificantes Aniônicos

[00151] Amostras de surfactante aniônico contêm uma quantidade relativamente alta de água (>20%) e são preparadas em concentrados de óleo em água (EW). Estes são testados contra controles que contêm um surfactante padrão ou um em branco. É formulado o bastante para testar duas durezas de água (34 ppm e 1000 ppm) para cada uma das três amostras.

[00152] Preparação da amostra: Piraflufeno (97.8% ativo, 0.30 g) é combinado com Stepan® C-25 (metil caprilato/caprato, 7.20 g) e N-metil-2-pirrolidona (1.20 g), e a mistura é mexida magneticamente até dissolvida. Em um recipiente separado, Toximul® 8242 (etoxilato de óleo de ricínio, POE 40, produto de Stepan) 0.96 g), Ninex® MT-630F (etoxilato de ácido graxo, POE 30, Stepan 0.19 g), Ninex MT-615 (etoxilato de ácido graxo, POE 15, Stepan, 0.17 g), solvente aromático 150 (ExxonMobil, 0.37 g) e a amostra aniônica a ser testada (0.71 g) são mesclados. Se necessário, a amostra aniônica é derretida em um forno a 50-60°C anteriormente à combinação com os outros surfactantes. Quando o piraflufeno tiver se dissolvido, toda a mescla do surfactante é adicionada e magneticamente mexida até a homogeneidade. Água deionizada (0.90 g) é adicionada lentamente com mistura para evitar a gelificação. Mudanças na turgidez são anotadas e registradas.

[00153] Amostra de controle 1: O mesmo procedimento é seguido, exceto pelo fato de que a amostra aniônica é substituída por Ninato®60L (alquilbenzenossulfonato de cálcio, Stepan, 0.71 g).

[00154] Amostra de controle 2: Nenhum Ninato 60L (ou amostra aniônica) é incluído, e a quantidade de Aromático 150 é aumentada para 1.08 g.

[00155] Teste da Estabilidade da Emulsão

[00156] ASTM E1116-98 (2008) é modificado conforme o seguinte. Cilindros de fundo plano graduados em 100 mL são carregados com água de 34 ppm ou 1000 ppm (95 mL). Uma pipeta de Mohr é usada para alimentar concentrado EW a cada cilindro. Os cilindros são rolhados e invertidos dez vezes, e então deixados em pé por 0,5, 1 e 24 h enquanto se registra a estabilidade a cada hora conforme o tipo e a % de separação.

[00157] Espontaneidade é registrada de acordo com os seguintes critérios: (1) pobre: nuvem de emulsões muito fina com grande separação de gotículas de óleo; (2) razoável: nuvem de emulsão fina com pouca separação de gotículas de óleo; (3) boa; nuvem fina de emulsão alcança o fundo do cilindro sem separação de nenhum tipo; (4) excelente: nuvem espessa de emulsão alcança o fundo do cilindro sem separação de qualquer tipo.

[00158] Os resultados são providos na Tabela 4. Cada um dos exemplos registrados na tabela é classificado como "bom" em geral como um surfactante aniônico.

Tabela 4. Desempenho como um Emulsificante Aniônico. % de Separação						
	Água de 34 ppm			Água de 1000 ppm		
	Spont.	1 h	24 h	Spont.	1 h	24 h
Controle 1	G	<0.2 C	1.3 C	G	<0.2 C	1.3 C
Controle 2	F	4 C	4.4 C	F	4 C	4.4 C
A10-2	P	3.8 C	4 C	F	3.1 C	3.8 C
A10-3	F	4 C	4 C	F	3 C	3.1 C
A10-5	F	3.8 CO	4.3 CO	F	2.8 CO	3 CO
A10-6	F	4 CO	4.9 CO	F	3 CO	3.2 CO
A10-8	F	3.5 C	3.9 C	F	3.5 C	3.5 C
A10-9	F	4 C	3.6 C	F	3.5 C	3.9 C
A10-11	F	3.9 CO	5 CO	F	2.5 CO	3.1 CO
A10-12	P	3.6 C	4 C	P	3.4 C	4.3 C
A10-14	F	3.5 C	4 C	F	3.5 C	4.1 C
A10-15	F	3.5 C	3.9 C	F	3 C	4.1 C
A10-17	P	1.5 C	2.2 C	P	1.5 C	2 C
A10-18	F	2.5 C	2.8 C	F	4 C	4 C
A12-2	F	4 C	4.2 C	F	2.5 C	3.2 C
A12-3	G	4.5 C	5.7 C	F	3 C	4 C
A12-5	P	4 C	4.1 C	P	3 C	3.5 C
A12-6	F	4.3 C	5.2 C	F	2.7 C	3.7 C
A12-8	F	3 C	4 C	F	3.7 C	3.9 C
A12-9	F	3.3 CO	4.2 CO	F	2.1 CO	3 CO
A12-11	G	3.6 C	3.8 C	F	2.1 C	3 C
A12-12	F	4.1 C	4.5 C	F	3 C	3.8 C
A12-14	F	3.9 C	4.1 C	F	2.8 C	3.5 C
A12-15	F	3.5 C	3.9 C	F	3.5 C	4 C
A12-17	F	4 C	3.8 C	F	3.5 C	4.2 C
A12-18	F	3 C	4.3 C	F	2.5 C	3.9 C
Separação denotada sob a forma de um creme (C), óleo cremoso (CO) ou óleo (O).						
"Spon. " = espontaneidade ou florescimento, avaliado com E (excelente), G (bom), F (razoável), P (pobre).						
Controle 1=aniônico nativo; controle 2=nenhum emulsificante aniônico.						
Limpadores de superfícies duras: Desengordurantes Aquosos						

[00159] Este teste mede a capacidade de um produto de limpeza remover uma mácula de sujeira gordurosa de um azulejo de vinil branco. O teste é automatizado e usa um Aparelho de Capacidade de Lavagem em Linha Reta de Gardner. Uma câmera e iluminação controlada são usadas para fazer um vídeo ao vivo do processo de limpeza. A máquina usa uma esponja molhada com uma quantidade conhecida do produto de teste. Conforme a máquina passa a esponja pelo azulejo sujo, o vídeo grava o resultado, a partir do qual uma porcentagem de limpeza pode ser determinada. A esponja é passada um total de 10 vezes usando-se a formulação de teste diluída 1:32 com água, e a limpeza é calculada para cada uma das passadas 1-10 para prover um perfil da eficácia de limpeza do produto. A amostra de teste é usada como um componente de diferentes formulações de controle, dependendo de que sejam aniônicos, anfotéricos ou não iônicos.

Amostras de teste aniônicas:

[00160] Um limpador neutro de propósitos múltiplos diluível é preparado a partir de propileno glicol n-propil éter (4.0 g), butil carbitol (4.0 g), citrato de sódio (4.0 g), álcool etoxilado Bio-Soft® EC-690 (1.0 g, produto de Stepan), amostra de teste (0.29 g de material 100% ativo) e água deionizada (para solução de 100.0 g). A amostra de controle para teste aniônica substitui a amostra de teste com Stepanol® WA-Extra PCK (lauril sulfato de sódio, Stepan, 1.0 g, nominalmente 30% ativo).

Composição da sujeira (do método Gardner ASTM D4488-95):

[00161] Azulejos são sujos com um meio em particular (50 mg) em um meio de óleo (5 gotas). O meio em particular é composto de (em partes em peso) hiper humus (39), óleo de parafina (1), óleo de motor usado (1,5), cimento Portland (17,7), sílica (18), fuligem de molacca (1,5), óxido de ferro (0,3), massapê arqueado (18), ácido esteárico (2) e ácido oleico (2). O meio oleoso é composto de querosene (12), solvente de Stoddard (12), óleo de

parafina (1), óleo de motor SAE-10 (1), produto encurtador Crisco[®], produto de J.M. Smucker Co. (1), óleo de oliva (3), ácido linoleico (3) e esqualeno (3).

[00162] Os resultados aparecem nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5. Execuções de Controle para Teste de Capacidade de Lavagem em Linha Reta Gardner					
	% do curso limpo após 2, 4, 6, 8 ou 10 passadas				
	2	4	6	8	10
Controle 11	53.0	61.0	63.6	64.6	66.2
Controle 18	62.2	67.6	70.4	71.7	71.7
Controle 20	65.0	70.7	72.2	73.7	74.0
Controle 25	69.8	76.5	78.2	79.6	80.0
Controle 26	66.4	70.6	71.0	72.5	73.4
Controle 31	73.6	88.2	94.7	96.6	98.0

Tabela 6. Capacidade de Lavagem em Linha Reta Gardner								
Amostras de Teste Aniônicas:								
Amostr a	Con. #	Classe do composto	% do curso limpo					Avaliaç ão
			2	4	6	8	10	
A10-2	25	sulfato	68. 9	72. 1	73. 4	77. 1	78. 1	igual
A10-3	25	sulfato	71. 8	75. 3	78. 1	81. 1	82. 2	igual
A10-5	18	1 EO de éter sulfato	56. 6	60. 3	60. 1	63. 8	64. 0	igual
A10-9	11	3 EO de éter sulfato	46. 7	55. 2	57. 5	58. 1	61. 6	igual
A10-15	11	7 EO de éter sulfato	59. 0	63. 8	65. 7	66. 1	66. 4	igual
A12-2	25	sulfato	69. 6	72. 6	75. 5	75. 9	77. 9	igual
A12-5	26.	1 EO de éter sulfato	52. 1	56. 9	60. 4	62. 3	63. 5	igual
A12-6	26	1 EO de éter sulfato	53. 3	60. 2	62. 4	63. 6	63. 8	igual
A12-8	20	3 EO de éter sulfato	65. 0	70. 4	72. 0	73. 5	73. 5	igual
A12-12	20	5 EO de éter sulfato	61. 4	66. 8	68. 4	69. 3	69. 7	igual
A12-14	20	7 EO de éter sulfato	63. 2	69. 2	69. 2	70. 9	71. 1	igual
A12-20	31	2.2 EO de éter sulfato	91. 4	94. 0	95. 2	96. 6	96. 1	igual
A12-99	31	sulfato/hidroxiálquil sulfato/mistura de sulfonato	81. 0	89. 3	90. 5	90. 9	92. 3	igual

Limpadores de superfícies duras: Espumante Limpador de Vidro e Janela

[00163] Controle: Ammonyx® LO (óxido de lauramina, 0.70 g, produto de Stepan, nominalmente 30% ativo) e Bio-Terge® PAS-8S (2.00 g, caprilsulfonato de sódio, produto de Stepan, nominalmente 38% ativo) são combinados com álcool isopropil (2.50 g) e diluídos em 100 mL de água deionizada.

[00164] Formulação do teste: A amostra aniônica do teste (0.76 g de material 100% ativo) e Ammonyx LO (0.70 g) são combinados com álcool isopropil (2.50 g) e diluídos em 100 mL de água deionizada.

[00165] Método: A formulação do teste é avaliada quanto à limpidez; apenas formulações límpidas são avaliadas no teste de baixa película/baixa faixa. O teste mede a capacidade do limpador de deixar uma superfície isenta de faixa e película em um espelho de teste. A fórmula do teste é aplicada a um espelho em uma quantidade controlada e limpa para frente e para trás com um substrato padrão, deixando-se o produto espalhado para secar. Uma vez secos, os espelhos são inspecionados e avaliados por um painel de duas pessoas. Avaliações de "melhor que", "igual" ou "pior que" o controle são designadas.

[00166] Seis amostras, A10-2, A10-8, A12-2, A12-8, A12-12 e A12-99 têm desempenho igual ao do controle no teste.

Avaliação de Detergentes Líquidos de Limpeza Leve: Teste de Espuma do Misturador

[00167] Este método determina a quantidade de solo necessário para tornar um detergente de lavagem de louças ineficaz como um limpador. Embora o método seja diferente do método de chapa grande (ASTM D4009-92), é uma avaliação semelhante. O método envolve injetar continuamente uma quantidade conhecida de amostra de sujeira em uma tigela contendo água morna e uma amostra de detergente em prato agitado. Um "ponto final" é alcançado em que a maior parte da espuma se foi e ondas aparecem ao lado da tigela. Quantidades são em % em peso a não ser onde indicado de outro modo.

Preparação da Sujeira:

[00168] Cada amostra de detergente é testada usando-se duas sujeiras diferentes, as quais têm as seguintes composições:

1. ASTM D-4009-92, Sujeira D: Encurtamento de Crisco® (42.85 %, produto de J.M. Smucker Co.), ovo seco por pulverização (14.30 %), e água da torneira (42.85 %) morna (40°C).

2. Sujeira de Casca: Pó de batata (15.00%), água deionizada (24.80%), formaldeído (solução aquosa de 37%, 0.20%), leite integral (30.00%), óleo de oliva (15.00%), e encurtador de Crisco 15.00%).

[00169] Formulações de Detergente Para Louça:

[00170] Três formulações de controle diferentes são usadas (vide abaixo). Em cada uma das amostras de teste, o surfactante aniônico é o mesmo que no controle, mas o surfactante secundário (o óxido graxo de amina em cada uma das três formulações) é substituído pelo surfactante de teste. Formulações de controle são testadas ao início de cada dia de teste.

1. Formulação de Controle 1 ("C1"): Água da torneira (97.30 %), alquilbenzenossulfonato de sódio, linear (2.00 % de ingredientes ativos), óxido de lauril/miristilamidopropilamina (0.50 % de ingredientes ativos) e formaldeído (0.20 %).

2. Formulação de Controle 2 ("C2"): Água da torneira (97.30 %), lauril éter sulfato de sódio, 2 mol de EO (2.00 % de ingredientes ativos), óxido de lauramina (0.50 % de ingredientes ativos) e formaldeído (0.20 %).

3. Formulação de Controle 3 ("C3"): Água da torneira (97.20 %), lauril sulfato de sódio (1.50 % de ingredientes ativos), metil 2-sulfolaurato de sódio e 2-sulfolaurato de dissódio (0.50 % de ingredientes ativos), óxido de lauril/miristilamidopropilamina (0.50 % de ingredientes ativos), sulfato de magnésio anidro (0.10 %) e formaldeído (0.20 %).

Procedimento:

[00171] Uma tigela de aço de mistura preaquecida (forno a 50°C) é carregada com uma mistura de água da torneira morna (52°C) (495.0 g) e formulação de detergente (5.0 g) precisamente medida (± 0.01 g). Os conteúdos são misturados usando-se um misturador KitchenAid® e acessório sacudidor ao ajuste de velocidade 6 por 1 min. para fazer espuma. À marca

de 1 minuto, sujeira é despejada continuamente na mistura agitada usando-se uma bomba de seringa ajustada para 40 cm³/min. A quantidade de espuma remanescente é monitorada, e um ponto final é anotado, ao qual a maior parte da espuma se foi e a solução de teste faz ondas contra a lateral da tigela. A quantidade média de sujeira adicionada (em gramas) das triagens dúplices é determinada para amostras de teste (F1, F2, F3) e controle (C1, C2, C3). Os resultados aparecem nas tabelas 7A e 7B. Os resultados na Tabela 7A indicam que o desempenho geral de sulfato de sódio alcoólico A14-2 equivale ao do controle.

Tabela 7A: Desempenho como Surfactante Secundário em um Detergente de Louça de Limpeza Leve: Quantidade de Mistura de Sujeira Necessária para Desespumar (g)													
amostra	Sujeira de Casca						ASTM D4009 Sujeira D						
	F1	C1	F2	C2	F3	C3	F1	C1	F2	C2	F3	C3	
A14-2	2.95	3.08	2.86	3.23	2.57	2.81	1.42	1.45	1.32	1.67	1.24	1.49	

[00172] Os resultados na Tabela 7B são comparativos apenas porque os éter sulfatos de sódio A10-6 e A12-6 são inferiores em relação aos controles. Entretanto, a tendência substancial de melhora quando se aumenta a extensão de cadeia de C₁₀ a C₁₂ sugere que composições semelhantes com extensões de cadeia ligeiramente maiores, tais como sulfatos ou sulfatos de éter C₁₄ ou C₁₆ (por exemplo, vide fórmulas abaixo, preferencialmente com n=0 a 20), podem ter desempenho tão bom quanto os controles nesta aplicação.

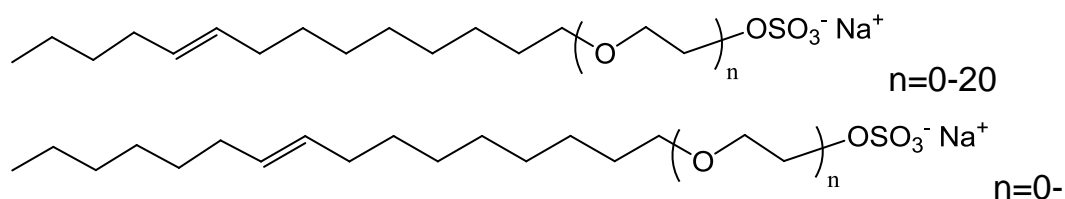


Tabela 7B: Desempenho como Surfactante Secundário em um Detergente de Louça de Limpeza Leve: Quantidade de Mistura de Sujeira Necessária para Desespumar (g)												
amostra	Sujeira de Casca						ASTM D4009 Sujeira D					
	F1	C1	F2	C2	F3	C3	F1	C1	F2	C2	F3	C3
A10-6*	1.0 2	3.3 8	0.9 3	3.5 7	1.1 9	3.1 3	0.2 8	1.5 4	0.2 8	1.7 8	0.3 8	1.5 9
A12-6*	1.7 3	3.3 8	1.8 7	3.6 1	1.8 6	3.1 3	0.6 1	1.5 4	0.7 9	1.7 8	0.6 7	1.5 9

*Exemplos comparativos.

Cuidado pessoal: Aplicação de Limpeza

[00173] Um teste de agitação mecânica de espuma é usado para avaliar o valor provável de um surfactante em particular como um surfactante primário em aplicações de limpeza pessoal.

[00174] Todas as amostras experimentais são avaliadas por seu desempenho versus dois ou mais controles. Os sulfatos de amônio experimentais utilizam um lauril sulfato de amônio (C1) e laureto sulfato de amônio (C2) como controles. Os sulfatos de sódio experimentais utilizam lauril sulfato de sódio (C3), lauril éter sulfato de sódio (C4) ou decil sulfato de sódio (C5) como controles. Adicionalmente, misturas dos sulfatos experimentais e seja cocamidapropilbetaína (CB), seja cocamida MEA (CM) são comparadas com misturas de C1, C2, C3, C4 ou C5, seja com CB ou CM.

[00175] Propriedades espumantes são avaliadas usando-se um teste de agitação mecânica de espuma. Soluções de amostra (calculadas a 0.2 % do material surfactante ativo total) são, em seguida, feitas de soluções aquosas usando-se água da torneira a 25°C. Uma porção de 100.0-g da solução é cuidadosamente transferida a um cilindro graduado em 500 mL. Óleo de rícino (2.0 g) é adicionado. O cilindro é rolhado e mecanicamente invertido dez vezes, e então deixado repousar por 15 s. A altura da espuma é registrada. Após 5 min., a altura da espuma é registrada novamente. O experimento é repetido sem o óleo de rícino.

[00176] Em um primeiro conjunto de experimentos, um único surfactante é utilizado. O sulfato experimental é comparado cabeça a cabeça contra cada um dos controles aplicáveis ao nível de ingredientes ativos de 0.2%. Os resultados, com e sem óleo, são registrados em cada uma das Tabelas 8-14 para as alturas de espuma inicial e de 5 min.

[00177] O segundo conjunto de experimentos testa quanto aos possíveis efeitos sinérgicos quando o sulfato experimental é usado em combinação com uma pequena proporção de cocamidopropilbetaína (CB). Nestes experimentos, seja o controle, seja o sulfato experimental é usado à razão de ingredientes ativos com CB para avaliar a capacidade do CB de incrementar o desempenho de espumação.

[00178] O terceiro conjunto de experimentos testa quanto aos possíveis efeitos sinérgicos quando o sulfato experimental é usado em combinação com uma pequena proporção de cocamida MEA (CM). Nestes experimentos, seja o controle, seja o sulfato experimental é usado a uma razão de ingredientes ativos de 12:1.5 com CM para avaliar a capacidade de CM de incrementar o desempenho da espumação.

[00179] Oito materiais de teste, A12-2, A12-3, A12-6, A12-8, A12-9, A12-20, A12-99 e A14-2 mostram bom desempenho geral no teste de agitação de espuma (vide Tabelas 8, 9, 11-16), enquanto uma amostra, A12-5, mostra desempenho superior (vide Tabela 10).

Tabela 8. Desempenho de A12-2 como um Surfactante Primário para Limpeza Pessoal				
Altura da Espuma (mL) no Teste de Agitação de Espuma Padrão				
	Nenhum óleo adicionado		Óleo de ricínio adicionado	
	inicial	5 min	inicial	5 min
A12-2	390	350	310	150
C1	510	480	370	370
C2	440	440	360	360
A12-2/CB (12:3)	380	380	370	370
C1/CB	420	420	310	310
C2/CB	350	350	260	260
A12-2/CM (12:1.5)	320	320	290	290
C1/CM	420	420	310	310
C2/CM	370	370	310	310
Avaliação geral: A12-2 tem desempenho igual ao dos controles.				
C1 = lauril sulfato de amônio; C2= lauril éter sulfato de amônio; CB=cocamidopropilbetaína; CM=cocamida MEA				

Tabela 9. Desempenho de A12-3 como um Surfactante Primário para Limpeza Pessoal				
Altura da Espuma (mL) no Teste de Agitação de Espuma Padrão				
	Nenhum óleo adicionado		Óleo de ricínio adicionado	
	inicial	5 min	inicial	5 min
A12-3	350	350	310	110
C3	560	560	350	350
C4	440	440	350	350
C5	400	400	170	170
A12-3/CB (12:3)	370	370	300	300
C3/CB	400	400	300	300
C4/CB	370	370	280	280
C5/CB	350	350	290	290
A12-3/CM (12:1.5)	380	380	300	300
C3/CM	250	250	250	250
C4/CM	370	370	300	300
C5/CM	400	400	320	320
Avaliação geral: A12-3 tem desempenho igual ao dos controles.				
C3 = lauril sulfato de sódio; lauril éter sulfato de sódio; C5= decil sulfato de sódio CB=cocamidopropilbetaína; CM=cocamida MEA				

Tabela 10. Desempenho de A12-5 como um Surfactante Primário para Limpeza Pessoal				
Altura da Espuma (mL) no Teste de Agitação de Espuma Padrão				
	Nenhum óleo adicionado		Óleo de ricínio adicionado	
	inicial	5 min	inicial	5 min
A12-5	420	420	400	350
C1	500	480	380	380
C2	450	450	370	370
A12-5/CB (12:3)	400	400	320	320
C1/CB	430	430	310	310
C2/CB	340	340	270	270
A12-5/CM (12:1.5)	440	440	350	350
C1/CM	420	420	310	310
C2/CM	370	370	310	310
Avaliação geral: A12-5 tem o desempenho superior ao de controles.				
C1 = lauril sulfato de amônio; C2= lauril éter sulfato de amônio; CB=cocamidopropilbetaína; CM=cocamida MEA				

Tabela 11. Desempenho de A12-6 como um Surfactante Primário para Limpeza Pessoal				
Altura da Espuma (mL) no Teste de Agitação de Espuma Padrão				
	Nenhum óleo adicionado		Óleo de ricínio adicionado	
	inicial	5 min	inicial	5 min
A12-6	500	500	400	200
C3	560	560	350	350
C4	450	450	350	350
A12-6/CB (12:3)	370	370	300	300
C3/CB	400	400	300	300
C4/CB	370	370	280	280
A12-6/CM (12:1.5)	380	380	320	320
C3/CM	260	260	250	250
C4/CM	370	370	310	310
Avaliação geral: A12-6 tem desempenho igual ao dos controles.				
C3 = lauril sulfato de sódio; lauril éter sulfato de sódio; C5=decil sulfato de sódio; CB=cocamidopropilbetaína; CM=cocamida MEA				

Tabela 12. Desempenho de A12-8 como um Surfactante Primário para Limpeza Pessoal				
Altura da Espuma (mL) no Teste de Agitação de Espuma Padrão				
	Nenhum óleo adicionado		Óleo de ricínio adicionado	
	inicial	5 min	inicial	5 min
A12-8	440	180	420	130
C1	510	480	370	370
C2	390	390	350	350
A12-8/CB (12:3)	350	350	300	300
C1/CB	420	420	310	310
C2/CB	340	340	270	270
A12-8/CM (12:1.5)	340	340	290	290
C1/CM	420	420	310	310
C2/CM	370	370	300	300
Avaliação geral: A12-8 tem desempenho igual ao dos controles.				
C1 = lauril sulfato de amônio; C2= lauril éter sulfato de amônio; CB=cocamidopropilbetaína; CM=cocamida MEA				

Tabela 13. Desempenho de A12-9 como um Surfactante Primário para Limpeza Pessoal				
Altura da Espuma (mL) no Teste de Agitação de Espuma Padrão				
	Nenhum óleo adicionado		Óleo de ricínio adicionado	
	inicial	5 min	inicial	5 min
A12-9	440	290	300	130
C3	560	560	350	350
C4	450	450	340	340
A12-9/CB (12:3)	360	360	300	300
C3/CB	400	400	300	300
C4/CB	370	370	280	280
A12-9/CM (12:1.5)	360	360	320	320
C3/CM	260	260	250	250
C4/CM	370	370	310	310
Avaliação geral: A12-9 tem desempenho igual ao dos controles.				
C3 = lauril sulfato de sódio; lauril éter sulfato de sódio; C5=decil sulfato de sódio; CB=cocamidopropilbetaína; CM=cocamida MEA				

Tabela 14. Desempenho de A14-2 como um Surfactante Primário para Limpeza Pessoal				
Altura da Espuma (mL) no Teste de Agitação de Espuma Padrão				
	Nenhum óleo adicionado		Óleo de ricínio adicionado	
	inicial	5 min	inicial	5 min
A14-2	430	430	322	320
C3	560	560	350	350
A14-2/CB (12:3)	370	370	280	280
C3/CB	400	400	300	300
A14-2/CM (12:1.5)	370	370	280	280
C3/CM	260	260	250	250
Avaliação geral: A14-2 tem desempenho igual ao dos controles.				
C3 = lauril sulfato de sódio; lauril éter sulfato de sódio; CB=cocamidopropilbetaína; CM=cocamida MEA				

Tabela 15. Desempenho de A12-99 como um Surfactante Primário para Limpeza Pessoal				
Altura da Espuma (mL) no Teste de Agitação de Espuma Padrão				
	Nenhum óleo adicionado		Óleo de ricínio adicionado	
	inicial	5 min	inicial	5 min
A12-99	300	250	190	180
C3	560	560	350	350
C4	430	430	350	350
C6	420	420	360	360
A12-99/CB (12:3)	370	370	280	280
C3/CB	400	400	300	300
C4/CB	310	310	280	280
C6/CB	350	350	280	280
A12-99/CM (12:1.5)	350	350	290	290
C3/CM	260	260	250	250
C4/CM	350	350	310	310
C6/CM	380	380	310	310
Avaliação geral: A12-99 tem o desempenho igual aos controles em sistemas binários.				
C3 = lauril sulfato de sódio; lauril éter sulfato de sódio; C4=lauril éter sulfato de sódio; C6=lauril éter sulfato de sódio; CB=cocamidopropilbetaína; CM=cocamida MEA				

Tabela 16. Desempenho de A12-20 como um Surfactante Primário para Limpeza Pessoal				
Altura da Espuma (mL) no Teste de Agitação de Espuma Padrão				
	Nenhum óleo adicionado		Óleo de ricínio adicionado	
	inicial	5 min	inicial	5 min
A12-20	460	200	400	150
C3	560	560	350	350
C4	430	430	350	350
C6	420	420	360	360
A12-20/CB (12:3)	370	370	290	290
C3/CB	400	400	300	300
C4/CB	310	310	280	280
C6/CB	350	350	280	280
A12-20/CM (12:1.5)	390	390	330	330
C3/CM	260	260	250	250
C4/CM	350	350	310	310
C6/CM	380	380	310	310
Avaliação geral: A12-20 tem o desempenho igual aos controles em sistemas binários.				
C3 = lauril sulfato de sódio; lauril éter sulfato de sódio; C4=lauril éter sulfato de sódio; C6=lauril éter sulfato de sódio; CB=cocamidopropilbetaína; CM=cocamida MEA				

Estudo de comportamento de fase do surfactante:

[00180] O comportamento de fase é observado usando-se um microscópio Olympus BH-2 com polarização cruzada a 100-400X e temperatura ambiente (20°C a 22°C). Os sulfatos monoinsaturados e sulfatos de etoxilato inventivos são comparados aos seus análogos saturados, e, em alguns casos, surfactantes comerciais.

[00181] Amostras são preparadas diluindo-se o produto mais concentrado gradualmente com água deionizada. Quando a concentração de surfactante se aproxima de uma transição de fase, a concentração é variada a intervalos de 2-4% para estimar o limite de fase. O nível de ingredientes

ativos registrado na Tabela 15 para cada limite de fase fica dentro de $\pm 5\%$ do verdadeiro limite.

[00182] As amostras são carregadas entre uma corrediça de microscópio e vidro de cobertura e é permitido a elas equilibrarem-se antes da observação. A textura microscópica é analisada e usada para determinar a fase. Para algumas amostras, um reômetro AR 2000 (TA Instruments) é usado para medir a viscosidade a 25°C para verificar adicionalmente o comportamento de fase.

[00183] Em baixas concentrações de surfactantes, micelas aleatoriamente orientadas (esferas ou cilindros) geralmente predominam, resultando em um líquido límpido ou isotrópico. Conforme a concentração aumenta, micelas cilíndricas podem se dispor seja em fases hexagonais ou cúbicas, ambas as quais têm viscosidades muito altas (10-50K cP a 25°C para a fase hexagonal, mais alta para a fase cúbica). Assim, nas fases hexagonal e cúbica, o surfactante é difícil de processar ou formular. Aumentar mais a concentração de surfactante pode gerar uma fase lamelar, em que camadas duplas micelares são separadas por água. Como a fase lamelar é bombeável (1-15K cP a 25°C), composições possuidoras de altos níveis de ingredientes ativos de surfactantes podem ser produzidas. Concentração adicional do surfactante pode levar a micelas revertidas, gerando, em alguns casos, uma mistura isotrópica. Em suma, o comportamento de fase é importante para a manufatura, o processamento, o transporte e a formulação de composições contendo surfactantes.

[00184] Uma amostra ideal é isotrópica e límpida ao longo de toda a faixa do nível dos ingredientes ativos com baixa viscosidade, uma vez que assim é mais provável evitar-se problemas relacionados à gelificação ou precipitação durante a formulação. Uma fase lamelar também é considerada favorável para o processamento e o transporte. Fases em gel menos favoráveis incluem sólido/goma/pasta cúbicas e hexagonais. Todos os sulfatos e sulfatos de éter testados tinham pelo menos algum componente

de gel. A presença dessas fases a um nível de ingredientes ativos em particular sugere que o processamento ao ou próximo àquele nível de ingredientes ativos será muito difícil, e a precipitação do surfactante pode ocorrer quando usado ao ou próximo ao nível de ingredientes ativos.

[00185] Os resultados do estudo microscópico aparecem na Tabela 17. Em geral, os sais de amônio inventivos têm desempenho semelhante aos seus análogos saturados (vide especialmente A10-2 contra seu análogo saturado), enquanto os sais de sódio inventivos (A10-3 e A12-3) demonstram desempenho diferencial quando comparados com os análogos saturados.

[00186] Sal de sódio A10-3 tem uma fase lamelar de 70-81% de ingredientes ativos, o que provê uma oportunidade para formular uma formulação de altos ingredientes ativos e melhorar a compactação. Por contraste, o análogo saturado precisa ser formulado abaixo de 40% de ingredientes ativos para evitar as fases hexagonal e sólida/de goma.

[00187] Semelhantemente, sal de sódio A12-3 tem uma fase lamelar a partir de 66-83% de ingredientes ativos, provendo uma janela confortável de alta formulação de ingredientes ativos, enquanto o análogo saturado e a alternativa comercial normalmente precisarão ser formulados a ou abaixo de 30% de ingredientes ativos a fim de se manter boas propriedades de solubilidade e manipulação.

[00188] Sal de amônio A12-2 é semelhante a seu análogo saturado, mas note-se a mudança da fase lamelar para um nível mais alto de ingredientes ativos. Isto provê uma oportunidade para formular a baixos níveis de água, o que é uma vantagem para aumentar a compactação.

[00189] O sal de sódio etoxilado A12-9 é mais complicado em que provê uma região lamelar na faixa de ingredientes ativos 68-87%, o que favorece uma alta formulação de ingredientes ativos, mas também tem uma região cúbica (60-68% de ingredientes ativos) que poderia, potencialmente, ter dificuldades de mistura durante a formulação.

[00190] Sal de sódio etoxilato A12-20 tem uma pequena região cúbica, mas também tem uma proporção favoravelmente alta de fases límpida isotrópica e lamelar. O análogo saturado de A12-9 provê uma base para comparação.

[00191] A mistura singularmente complexa de sulfato de álcool, sulfato hidroalquil de álcool e sulfonatos presentes em A12-99 resulta em uma gama muito favorável de líquido límpido isotrópico (até 54% de ingredientes ativos).

[00192] Em suma, o estudo microscópico indica que as composições monoinsaturadas inventivas oferecerão vantagens de compatibilidade a formulações que usam esses surfactantes, especialmente os sulfatos de sódio monoinsaturados.

[00193] Assim, em um aspecto, a invenção inclui uma composição compreendendo um sulfato de metal de álcool graxo monoinsaturado possuidor de pelo menos uma fase lamelar a um nível de ingredientes ativos dentro da faixa de 65-80% de ingredientes ativos (vide, por exemplo, A10-3, A12-3, A12-9, A12-20 e A12-99 na Tabela 17). Preferencialmente, a composição tem uma fase límpida isotrópica sobre uma escala % mais ampla de ingredientes ativos comparada à de uma composição compreendendo um análogo saturado do sulfato de metal alcalino do álcool graxo monoinsaturado (vide, por exemplo, A10-3, A12-3, e A12-9). Preferencialmente, a composição compreende ademais um sulfato de álcool hidroalquil e sulfonatos e, mais preferencialmente, tem uma fase límpida isotrópica a até 50% de ingredientes ativos (vide, por exemplo, A12-99).

Tabela 17. Comparação de Sulfatos Monoinsaturados e Sulfatos de Éter v. Análogos Saturados: Região de Fase Estimada como Função do Nível de % de Ingredientes Ativos 1							
	Isotrópica Limpida	Lamelar	Hexagonal	Cúbica	Desconhecida	Sólida/goma/ pasta	
A10-2 (NH4) análogo saturado2		64-80 64-80	42-64 42-64		0-42 0-42	80-100 80-100	
A10-3 (Na) análogo saturado	0-43 0-41	70-81	43-70 41-59			81-100 59-100	
A12-2 (NH4) análogo saturado	0-33 0-31	70-83 63-74	33-70 31-63			83-100 74-100	
A12-3 (Na) análogo saturado Stepanol®WA-100 Extra3	0-38 0-31 0-34	66-83	38-66			83-100 31-100 55-100	
A12-9 (3 EO Na) análogo saturado Steol® CS-3704	0-31 0-24 0-27	68-87 60-78 60-72	31-60 24-60 27-60	60-68		87-100 78-100	72-100
A12-20 (2.2 EO Na) A12-99 (mistura)	0-35 0-53	68-88 65-81	35-63 53-65	63-68		88-100 81-100	
1 Todos os exames microscópicas são executadas à temperatura ambiente (20-22oC). Os limites de fase são estimados.							
2 Análogos saturados preparados por hidrogenação catalítica.							
3Stepanol®WA-100, lauril sulfato de sódio, produto de Stepan.							
4Steol® CS-370, sódio laureto (3EO) sulfato, produto de Stepan.							

Detergentes de Vestuário: Avaliação como um Surfactante Aniônico Primário

[00194] Este método avalia a capacidade de uma amostra experimental de desempenhar o papel de um surfactante aniônico primário

em uma fórmula de detergente de vestuário barato que contenha lauril éter sulfato de sódio (3 mol de EO), um surfactante não iônico tal como álcool sintético etoxilado C₁₂-C₁₅ (7EO), ácido cítrico, monoetanolamina, trietanolamina e um conservante. O surfactante experimental substitui o alquil éter sulfato em uma fórmula padrão e é testado quanto a suas propriedades detergentes.

[00195] A fórmula de detergente de vestuário (46 g) é carregada à máquina de lavar, seguido por tecidos sujos/manchados exemplares que são atados a fronhas de travesseiro. Temperatura da lavagem: 90°F. Enxague: 70°F. Os exemplares são desatados das fronhas de travesseiro, secos e passados.

[00196] Exemplares são escaneados para medir os valores L* a* b*, os quais são usados para calcular um índice de remoção de sujeira (SRI) para cada tipo de exemplar. Finalmente, o Δ SRI é calculado, o qual equivale à amostra experimental de SRI menos o SRI de uma fórmula de detergente para vestuário predeterminada (ou controle). Quando $|\Delta$ SRI ≥ 1 , diferenças são perceptíveis a olho nu. Se o valor de Δ SRI for maior que ou igual a 1, a amostra é superior. Se Δ SRI for menor que ou igual a -1, a amostra é inferior. Se Δ SRI for maior que -1 e menor que 1, a amostra é considerada igual ao padrão.

[00197] O detergente para vestuário barato é preparado seja a partir da amostra experimental, seja de lauril éter sulfato de sódio (3 EO) (Steol[®] CS-370, produto de Stepan) (15% em ingredientes ativos, 21.4 % em peso), Bio-Soft[®] N25-7 (etoxilato de álcool graxo 7 EO, Stepan, 5.00 % em peso), ácido cítrico (50% em solução aquosa, 2.00 % em peso), monoetanolamina (1.00 % em peso), trietanolamina (1.00 % em peso), e água deionizada mais conservante (contrapeso para 100 % em peso).

[00198] A formulação é feita carregando-se 90% da quantidade total de água a 50°C e então adicionando-se, nesta ordem, com mistura, solução de ácido cítrico, monoetanolamina e trietanolamina. Steol[®] CS-370 ou

amostra experimental é lentamente adicionado, seguido de Bio-Soft® N25-7. O conservante e o contrapeso de água são então adicionados.

[00199] Os seguintes padrões de tecidos sujos/manchados são usados: sebo de poeira em algodão (DSC); sebo de poeira em algodão/poliéster (DSCP); sebo bovino (BT); sebo tefo (ST), argila em algodão (CC); argila em algodão/poliéster (CCP); grama em algodão (GC); vinho tinto em algodão (RWC); mirtilo em algodão (BC); café em algodão (COFC); cacau em algodão (EMPA 112); sangue/tinta/leite em algodão (EMPA 116); e maquiagem em algodão (EMPA 143). Pelo menos três de cada tipo de exemplar são usados por lavagem. Exemplos são grampeados a fronhas de travesseiro para lavagem, e fronhas de travesseiro extra são inclusas para completar uma carga de seis libras.

[00200] O mesmo procedimento é usado para lavar todas as fronhas/todos os exemplares, tomando-se o cuidado de garantir que a temperatura da água, o tempo de lavagem, o modo de adição etc. sejam mantidos constantes para o processo de lavagem com água fria. Quando o ciclo está completo, exemplares são removidos das fronhas de travesseiro, secados a calor baixo em uma prateleira e passados brevemente com um ferro seco.

[00201] Um espectrômetro Hunter LabScan® XE é usado para determinar os valores L^* a^* b^* para calcular o SRI para todos os tipos de exemplares, e o índice de remoção de manchas (SRI) é calculado conforme o seguinte:

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

$$\Delta SRI = SRI_{\text{amostra}} - SRI_{\text{padrão}}$$

[00202] Conforme mostrado na Tabela 18, A14-7 tem desempenho tão bom quanto o da amostra de controle quando avaliado como um solvente aniônico primário para um detergente de vestuário barato.

Tabela 18. Desempenho como um Surfactante Aniônico Primário para uma Formulação de Detergente Barato:	
Valores $ \Delta SRI $ versus Steol®CS-370 (lauril éter sulfato de sódio)	
Valores ΔSRI	
amostra de teste	A14-7
sebo de poeira em algodão (DSC)	0.2
sebo de poeira em algodão/poliéster (DSCP)	0.2
sebo bovino (BT)	0.5
sebo tefo (ST)	0.8
argila em algodão (CC)	0.0
argila em algodão/poliéster (CCP)	0.0
grama em algodão (GC)	0.7
vinho tinto em algodão (RWC)	-0.4%.
mirtilo em algodão (BC)	-0.5
café em algodão (COFC)	-0.5
cacau em algodão (EMPA 112)	0.6
sangue/tinta/leite em algodão (EMPA 116)	0.1
maquiagem em algodão (EMPA 143)	0.1
avaliação geral:	bom

Desempenho como um Espumante ou Aditivo de Espumante para Aplicações Espumantes Especiais

[00203] Aplicações especiais de espumantes incluem (dentre outros) gesso, concreto e espumas de combate a incêndio. Os testes abaixo avaliam a estabilidade da espuma quando a amostra é usada como o espumante primário e também avaliam o desempenho da amostra como um aditivo quando usada como um estabilizador de espuma, incrementador ou desestabilizador.

[00204] Particularmente para gesso, para o qual os tempos de preparação são rápidos em linhas de produção comercial, um aditivo espumante desejável ajuda a controlar a coalescência da bolha para prover uma bolha maior dentro de um limite de tempo prescrito. Preferencialmente, a desestabilização da espuma ocorre ao fim do primeiro minuto nos testes abaixo. Estas composição são identificadas como de "bom" desempenho

como desestabilizadores de espuma de gesso na Tabela 19 porque elas permitem que o contrapeso seja efetivamente atingido.

Estabilidade da Espuma: Método de Drenagem

[00205] Soluções surfactantes (0.4% em peso de material ativo) são preparadas misturando-se surfactante com águas possuidoras de durezas variáveis (água dura de 342 ppm ou água de 1000 ppm CaSO_4). A solução surfactante (100 mL) é cuidadosamente transferida a um copo de mistura de aço inoxidável e então misturada a alta velocidade (27K rpm) usando-se um misturador Hamilton Beach por 10 s. Os conteúdos são rapidamente despejados em um cilindro graduado de 100-mL à marca de 100-mL, e um cronômetro é imediatamente iniciado. A quantidade de líquido que se assenta no cilindro é registrada a cada 15 s por 4 min. Menos líquido drenado indica maior estabilidade da espuma.

Tabela 19. Avaliação como Espumantes Potenciais para Gesso: Volume Líquido (mL) vs. Tempo de Drenagem (min) em Água Dura de 342 ppm									
Tempo de drenagem (min) à	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	Avaliação
Controle	0.25	1.00	2.00	3.00	4.00	5.25	6.50	7.50	--
Espumante A	0.25	1.00	2.25	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	--
A10-2	0.75	2.00	3.50	5.25	6.75	8.75	10.50	12.25	bom
A10-3	3.00	5.75	8.00	10.25	12.50	14.50	16.00	17.75	bom
A10-5	0.00	0.50	2.00	3.00	4.50	5.50	7.00	8.50	bom
A10-6	0.25	0.75	2.25	3.25	5.00	6.25	7.75	9.25	bom
A10-8	0.00	0.50	1.75	3.00	4.25	5.75	7.25	9.00	bom
A10-9	0.00	0.50	2.25	3.25	4.75	6.00	7.50	9.25	bom
A10-11	0.00	0.50	2.25	3.25	4.75	6.25	7.75	9.25	bom
A10-12	0.00	0.50	2.25	3.25	5.00	6.25	8.00	9.25	bom
A10-14	0.25	0.75	2.25	3.75	5.25	6.75	8.50	10.25	bom
A10-15	0.25	1.00	2.50	3.75	5.25	6.75	8.50	10.50	bom
A10-17	0.50	2.25	3.75	5.50	7.25	9.25	11.25	13.25	bom
A10-18	0.25	1.75	3.25	5.00	6.50	8.50	10.25	12.00	bom
A12-2	0.00	0.25	1.50	2.50	3.50	5.00	6.00	7.50	superior
A12-3	0.00	0.25	0.75	2.25	3.00	4.00	5.25	6.50	superior
A12-5	0.00	0.25	0.75	2.25	3.25	4.25	5.50	7.00	superior
A12-6	0.00	0.25	0.75	2.25	3.25	4.50	6.00	7.00	superior
A12-8	0.00	0.25	1.75	2.50	3.50	4.75	6.00	7.25	superior

A12-9	0.0	0.2 5	0.7 5	2.00	3.25	4.50	5.75	7.00	superior
A12-11	0.0	0.5 0	1.5 0	2.50	3.75	5.00	6.25	7.50	bom
A12-12	0.0	0.2 5	1.0 0	2.25	3.50	4.50	6.00	7.25	bom
A12-14	0.0	0.2 5	2.0 0	2.75	4.00	5.25	6.50	8.00	bom
A12-15	0.0	0.5 0	1.7 5	2.75	3.75	5.25	6.50	8.00	bom
A12-17	0.2 5	0.7 5	2.2 5	3.75	5.25	7.00	9.00	10.5 0	bom
A12-18	0.0	0.7 5	2.5 0	3.50	5.00	6.75	8.50	10.0 0	bom
A12-20	0.0	0.0	0.7 5	2.00	3.00	4.00	5.25	6.75	bom

Espumantes de Poço de Gás: Teste dinâmico do Lote

[00206] Neste procedimento, o surfactante de teste, a salmoura e/ou o condensado são adicionados a uma coluna e então agitados com nitrogênio para produzir espuma. A % em peso de espuma carregada sobre a coluna após 5 min. é uma medida do desempenho da amostra do teste. Os resultados são coletados em função da composição da salmoura, da concentração do surfactante e da percentagem de condensado presente na solução.

[00207] As salmouras são preparadas a 12.5% e 25% dos sólidos dissolvidos totais (TDS). As salmouras têm uma razão de 80:20 de NaCl para CaCl₂. A densidade dos 12.5% de TDS é de 1.087 g/mL e a densidade do 25% de TDS é de 1.184 g/mL. Soluções de salmoura são filtradas para eliminar partículas.

[00208] Amostras de surfactante são testadas a 5000, 2000, 1000 e 500 partes por milhão de ingredientes ativos em cada uma das soluções de salmoura listadas acima. Uma solução de teste consiste em salmoura, surfactante e condensado, quando aplicável. A equação abaixo indica quanto surfactante é necessário baseado em nível de atividades e na densidade da salmoura usada.

$$\text{Surfactante (g)} = \frac{\left[\frac{\text{ppm desejado}}{1000} \right]}{\text{ingredientes ativos}} \times \frac{\left[\frac{\text{Total Sol'n (g)}}{\text{Densidade da Salmoura (g/mL)}} \right]}{1000}$$

[00209] O cálculo dessa amostra mostra quanto de um surfactante 45% ativo é necessário para fazer uma solução de 5000 ppm em 12.5% de salmoura TDS:

$$\frac{\left[\frac{5000 \text{ ppm}}{1000} \right]}{0.45 \text{ ingredientes ativos}} \times \frac{\left[\frac{238.053 \text{ g}}{1.087 \text{ g/mL}} \right]}{1000} = 2.43 \text{ g de surfactante em } 238.053 \text{ g de } 12.5\% \text{ em salmoura TDS}$$

[00210] A solução de 5000 ppm é usada para fazer uma solução de 2000 ppm, a qual é diluída para fazer uma solução de 1000 ppm, e assim por diante. Quando o condensado é incluído, o nível ativo desejado na salmoura deve ser tal que o nível ativo total na solução de teste permaneça constante com as quantidades variáveis de condensado presentes. Por exemplo, quando se faz uma solução de 5000 ppm com 10% de condensado, a solução de salmoura/surfactante terá na verdade 5556 ppm, de modo que a solução mais condensado será de ~5000 ppm. Quando se testa quão bem um produto lida com condensação, ou 10% ou 20% são adicionados a uma solução. Isto é feito para ambas as soluções de salmoura a cada nível de concentração.

[00211] O condensado usado é um espírito aromático baixo, Exxsol® D-40 (d = 0.7636 g/mL), produto de ExxonMobil. A quantidade desejada de condensado é adicionada à coluna após a adição da solução de salmoura/surfactante. Nitrogênio é alimentado por meio de uma frita de vidro no fundo da coluna e um controlador de fluxo de massa é usado para alimentar 14 metros cúbicos padrões por hora. O software DataStudio (de Pasco) e um contrapeso são usados para medir a quantidade de espuma coletada. O peso é registrado a cada segundo no decurso de uma execução de 10 minutos. A % de líquido carregada como espuma após 5 min. para

cada solução de salmoura a cada nível de % de condensado é registrado na Tabela 20.

[00212] Conforme mostrado na Tabela 20, duas das amostras de teste, A10-11 e A10-14 são superiores ao controle quando avaliadas como espumantes de poço de gás potenciais.

Tabela 20. Desempenho em Espumantes de Poço de Gás				
% de salmoura de TDS	% do condensado	Conc, ppm	% Carregam a 5 min.	
			A10-11	A10-14
12.5	0	500	49	52
12.5	10	500	66	63
12.5	20	500	57	42
25.0	0	500	41	39
25.0	10	500	0	0
25.0	20	500	0	0
12.5	0	1000	60	61
12.5	10	1000	61	62
12.5	20	1000	52	54
25.0	0	1000	55	55
25.0	10	1000	0	11
25.0	20	1000	0	0
12.5	0	2000	80	79
12.5	10	2000	70	70
12.5	20	2000	64	56
25.0	0	2000	69	68
25.0	10	2000	26	45
25.0	20	2000	2	25
12.5	0	5000	97	82
12.5	10	5000	80	81
12.5	20	5000	75	77
25.0	0	5000	84	82
25.0	10	5000	53	57
25.0	20	5000	34	49
Avaliação			superior	superior

Avaliação de Solubilidade: Recuperação de Óleo Incrementada (EOR)

[00213] Derivados são avaliados como o surfactante principal em formulações de controle para determinar o desempenho de solubilidade

provável em uma aplicação EOR. Amostras são preparadas em uma solução de estoque de 10% e avaliadas a 1% em peso com uma concentração de salmoura de 1% de cloreto de sódio. Experimentos replicados são executados a cada temperatura com cada amostra. Os resultados aparecem na Tabela 21.

Tabela 21: Avaliação de Solubilidade para Aplicações EOR			
Amostra	Temperatura(°C)	Solúvel?	Comentários
controle	20.7	sim	límpida, incolor
A10-8	20.7	sim	límpida, incolor
controle	51.5	sim	límpida, incolor
A10-8	51.5	sim	límpida, incolor
controle	56.1	sim	límpida, incolor
A10-8	56.1	sim	límpida, incolor
Desempenho geral de A10-8: Igual ao controle Controle = alquil éter sulfato de amônio			

Triagem de Surfactante de Polimerização de Emulsão:

[00214] Uma caldeira de reação é carregada com bicarbonato de sódio (0.50 g), água (225 g) e semente de látex (30 g) e a mistura é aquecida e mantida em 83°C sob nitrogênio com agitação a 200 rpm. Em um Béquer de 1 L, surfactante A12-3(2.68 g, 93.3% ativo, surfactante 0.50% ativo baseado no monômero total) e água (150 g) são combinados e agitados. Metil metacrilato (255 g), butil acrilato (235 g) e ácido metacrílico (10 g) são combinados em um frasco de Erlenmeyer e misturados. A mistura do monômero é adicionada ao Béquer que contém água e A12-3 com velocidade de agitador crescente, e a mistura resultante é agitada por 10 min. ou até estar completamente emulsificada para dar uma emulsão de monômero. Separadamente, duas outras misturas são preparadas: uma mistura de dose iniciadora de persulfato de amônio (1.0 g) em água (20 g) e uma coalimentação de mistura de persulfato de amônio (2.70 g), bicarbonato de sódio (1.50 g) e água (75 g); a quantidade total de iniciador utilizado é 0.74% baseado em monômeros. A dose do iniciador é carregada na caldeira de reação de 83°C ao longo de 1 min, e então mantida por 10 min. A emulsão

de monômero é então alimentada à caldeira a 2.1 mL/min por 10 min. A taxa de alimentação da emulsão de monômero é aumentada para 4.2 mL/min., e a mistura de coalimentação é iniciada a 0.37 mL/min. O tempo total de adição é de 3 h, durante o qual o tamanho de partículas e a temperatura são monitorados. Após completa a adição da emulsão de monômero, uma lavagem com água (50 g) é iniciada, e aquecimento a 83°C continua por 1 h. O produto é refrigerado. O pH é ajustado a 7.5 com solução diluída de hidróxido de amônio. Um conservante é adicionado, e a mistura é filtrada. Os resultados aparecem na Tabela 22. O látex formulado usando-se A12-3 é considerado igual aos controles e apropriado para o uso na formulação de uma tinta de látex.

Tabela 22. Avaliação como um Surfactante em Polimerização de Emulsão							
	nível do surfactante em EP (%)	estabilidade da pré-emulsão	coágulo (%)	Tamanho da partícula (nm)			
				0.5 h	1.0 h	2.0 h	Final
Controle 1	0.50	estável	0.01	125	152	189	210
Controle 2	0.50	estável	0.04	137	165	214	235
A12-3	0.50	estável	0.08	126	153	190	208
Controle 1: lauril sulfato de sódio; Controle 2: Sulfato C 12m alta pureza C12, saturado; A12-3: Sulfato C12, alta pureza C12, insaturado							

Teste de Espuma para Herbicidas Agrícolas:

[00215] O método CIPAC 47.1 ("Teste de Espuma Persistente") é geralmente seguido. assim, um cilindro de vidro de 100 mL é carregado com água padrão D (342 ppm de dureza, 95 mL). A formulação a ser testada (1.0 g, 1% de mescla de formulação) é então adicionada, e a mistura é diluída à marca de 100 mL com 342 ppm de água adicionais. O cilindro é rolhado e invertido 30 vezes. Imediatamente após, um cronômetro é iniciado. A quantidade de espuma presente no cilindro (em mL) após 10 s, 1 min., 3 min. e 12 min. é registrada (vide Tabela 23).

[00216] Os resultados também são registrados para o método de teste semelhante descrito na Patente No. US 5,332,714. Neste método, um cilindro de 250 mL é usado. O cilindro é carregado com água de 342 ppm (190 mL) e 10 mL da formulação a ser testada é adicionada. O cilindro é selado e invertido 10 vezes. A quantidade de espuma presente no cilindro (em mL) após 10 s, 1 min., 3 min. e 12 min. é registrada (vide Tabela 23).

[00217] Os resultados sugerem que dois derivados, A12-20 e A12-99 são iguais ao controle, lauril éter sulfato de sódio.

Tabela 23. Resultados do Teste de Espuma para Surfactantes para Herbicidas Agrícolas			
	Espuma restante (mL)		
	Controle ¹	A12-20	A12-99
Teste de Espuma Persistente			
10 s	37.5	37.0	37.5
1 min	36.0	36.0	36.0
3 min	36.0	35.5	36.0
12 min	36.0	35.5	36.0
Teste de Espuma US 5,332,714			
10 s	102.0	101.0	101.0
1 min	98.0	97.0	99.0
3 min	97.0	97.0	97.0
12 min	97.0	96.0	97.0
Avaliação vs. controle		igual	igual
1 Lauril éter sulfato de sódio, 70% em ingredientes ativos			

Teste de Zeína

[00218] O teste de zeína é baseado em solubilização por surfactantes de uma proteína do milho amarelo que é normalmente insolúvel em água, a menos que seja desnaturada. O teste determina gravimetricamente a quantidade de zeína dissolvida por uma solução surfactante. A solubilidade de zeína em soluções surfactantes tem boa correlação com a irritação de pele ou aspereza causada pelo surfactante. O "número de zeína" é um valor

relativo a um controle normalizado, isto é, uma solução de 1% em ingredientes ativos de Stepanol® WA-Extra PCK (lauril sulfato de sódio) ou Steol® CS-230 (lauril éter sulfato de sódio) em água. Um número de zeína mais elevado corresponde a um grau de irritação mais alto.

[00219] Uma solução de 1% em ingredientes ativos de cada surfactante de teste (120 mL) é preparada. O pH de cada solução é ajustado a cerca de 7.0 com ácido sulfúrico diluído aquoso ou hidróxido de sódio diluído aquoso. A solução surfactante é aquecida a 45°C. Pó de zeína (1.50 g) é adicionado a cada uma das três jarras. O surfactante (25.0 g de solução de 1% em ingredientes ativos) é adicionado a cada jarra, e a uma jarra vazia para ser usado como em branco. As soluções são misturadas usando-se agitação magnética em uma placa de aquecimento a 45°C por 60 min. Cada mistura é então centrifugada (2500 rpm, 15 min.) e pó de zeína não dissolvido é isolado por filtragem a vácuo. O resíduo é lavado com água deionizada e secado (55°C, 24 h) a um peso constante. A quantidade de proteína de zeína não dissolvida é encontrada gravimetricamente, e uma média é extraída dos resultados dessas três execuções para dar a % de zeína solubilizada e número de zeína. Os resultados aparecem na Tabela 24.

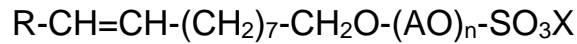
Tabela 24. Resultados do Teste de Zeína ¹			
	% de zeína solubilizada	número de zeína	comentário
Stepanol® WA-Extra PCK (SLS)	51.4	100	controle
A12-99	14.0	27.2	A12-99 é muito menos irritante que o controle SLS
Steol® CS-230 (SLES)	31.0	60.3	controle
A12-20	22.9	44.6	A12-20 é menos irritante que o controle SLES
1 Média de três execuções			

[00220] Conforme mostrado na Tabela 24, os derivados sulfatados são menos ou muito menos irritantes que os controles aplicáveis, sugerindo que A12-99 e A12-20 poderiam ter valor em aplicações de cuidados pessoais e outras aplicações de surfactantes para as quais irritação da pele é uma questão.

[00221] Os exemplos precedentes são colocados apenas como ilustrações; as seguintes reivindicações definem a invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Derivado de sulfato **caracterizado** pelo fato de ter a estrutura geral:



em que R é H ou alquil C₂; X é um cátion mono ou bivalente ou amônio ou cátion de amônio substituído; AO é um grupo oxialquileno; e n, que é o número médio de grupos oxialquileno, tem um valor na faixa de 0 a 200, em que quando R é alquil C₂, o derivado de sulfato tem pelo menos 1% em mol de insaturação *trans*- Δ^9 .

2. Derivado de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que compreende um sulfato etoxilato de álcool graxo.

3. Composição de sulfato, **caracterizada** pelo fato de que compreende:

(a) de 40 a 60% em peso de um sulfato de álcool graxo primário monoinsaturado C₁₀ ou C₁₂ conforme definido na reivindicação 1;

e

(b) de 40 a 60% em peso de um sulfato de álcool graxo primário de hidroxialquil secundário.

4. Dispersante para composições agrícolas; composição de herbicida solúvel em água; emulsificador aniônico de composições agrícolas; limpador aquoso de superfície rígida; limpador pessoal; espumificador, aditivo de espuma ou dispersante para uso em aplicações de gesso, concreto ou de combate a incêndios; espumante de poço de gás para uso em aplicações do campo petrolífero; detergente para roupas; composição surfactante para uso em recuperação aprimorada de petróleo; ou composição surfactante para uso em polimerização de emulsão, **caracterizados** pelo fato de que compreendem o derivado de sulfato conforme definido na reivindicação 1 ou 2, ou a composição conforme descrita na reivindicação 3.

5. Processo para fazer uma composição de sulfato, conforme definida na reivindicação 3, **caracterizado** pelo fato de que compreende reduzir um éster de alquil inferior monoinsaturado C₁₀ ou C₁₂ para produzir uma

composição de álcool graxo monoinsaturado e sulfatar a composição de álcool graxo monoinsaturado com trióxido de enxofre em um reator de película descendente, seguido de neutralização.