

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 833 282**

51 Int. Cl.:

**C11D 1/29**

(2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2013 PCT/US2013/031049**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.10.2013 WO13162736**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2013 E 13780515 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.11.2020 EP 2841541**

54 Título: **Derivados de alcohol graso no saturado a partir de metátesis del aceite natural**

30 Prioridad:

**24.04.2012 US 201261637607 P**

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

**14.06.2021**

73 Titular/es:

**STEPAN COMPANY (100.0%)  
22 West Frontage Road  
Northfield, Illinois 60093, US**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 833 282 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Derivados de alcohol graso no saturado a partir de metátesis del aceite natural

## 5 Campo de la invención

La invención se refiere en general a derivados de alcoholes grasos insaturados en los que los alcoholes grasos insaturados se obtienen a partir de una materia prima derivada de metátesis.

## 10 Antecedentes de la invención

Los derivados de alcoholes grasos, particularmente sulfatos y sulfatos de éter, son surfactantes versátiles. Se utilizan en una amplia gama de industrias y usos finales, que incluyen cuidado personal, lavandería y limpieza, polimerización en emulsión, usos agrícolas, aplicaciones en yacimientos petrolíferos, composiciones industriales y espumadores especiales.

15

Los alcoholes grasos se preparan habitualmente al reducir los ácidos grasos o ésteres correspondientes, normalmente mediante hidrogenación catalítica. A menudo, el catalizador incluye zinc o cobre y cromo. La patente de EE.UU. 5,672,781, por ejemplo, utiliza un catalizador de  $\text{CuCrO}_4$  para hidrogenar ésteres metílicos de aceite de palmiste, que tiene una insaturación sustancial, para producir una mezcla de alcoholes grasos que comprenden aproximadamente 52 % en peso de alcohol oleílico, un alcohol graso monoinsaturado. Para obtener ejemplos adicionales, véase Patente de EE.UU. Nos. 2,865,968; 3,193,586; 4,804,790; 6,683,224; y 7,169,959.

20

Los ácidos grasos o ésteres utilizados para elaborar alcoholes grasos y sus derivados se elaboran habitualmente mediante hidrólisis o transesterificación de triglicéridos, que son normalmente grasas animales o vegetales. En consecuencia, la porción grasa del ácido o éster tendrá normalmente 6-22 carbonos con una mezcla de cadenas saturadas e internamente insaturadas. Dependiendo de la fuente, el ácido graso o éster a menudo tiene una preponderancia de componentes  $\text{C}_{16}$  a  $\text{C}_{22}$ . Por ejemplo, la metanólisis del aceite de soja proporciona los ésteres metílicos saturados de los ácidos palmítico ( $\text{C}_{16}$ ) y esteárico ( $\text{C}_{18}$ ) y los ésteres metílicos insaturados de oleico ( $\text{C}_{18}$  monoinsaturado), linoleico ( $\text{C}_{18}$  diinsaturado) y  $\alpha$ -linolénico ( $\text{C}_{18}$  triinsaturados). La insaturación en estos ácidos tiene una configuración cis exclusiva o predominantemente.

25

30

Las mejoras recientes en los catalizadores de metátesis (véase JC Mol, Green Chem. 4 (2002) 5) proporcionan la oportunidad de generar materias primas monoinsaturadas de longitud de cadena reducida, que son valiosas para fabricar detergentes y surfactantes, de aceites naturales ricos  $\text{C}_{16}$  a  $\text{C}_{22}$  tal como aceite de soja o aceite de palma. El aceite de soja y aceite de palma pueden ser más económicos que, por ejemplo, el aceite de coco, que es un material de partida tradicional para fabricar detergentes. La metátesis se basa en la conversión de olefinas en nuevos productos mediante ruptura y reformación de dobles enlaces carbono-carbono mediados por complejos de carbene de metales de transición. La autometátesis de un éster graso insaturado puede proporcionar una mezcla de equilibrio de material de partida, un hidrocarburo internamente insaturado y un diéster insaturado. Por ejemplo, el oleato de metilo (cis-9-octadecenoato de metilo) se convierte parcialmente en 9-octadeceno y 9-octadeceno-1,18-dioato de dimetilo, y ambos productos consisten predominantemente en el isómero trans. La metátesis isomeriza eficazmente el doble enlace cis del oleato de metilo para dar una mezcla de equilibrio de isómeros cis y trans tanto en el material de partida "no convertido" como en los productos de metátesis, con predominio de los isómeros trans.

35

40

La metátesis cruzada de ésteres grasos insaturados con olefinas genera nuevas olefinas y nuevos ésteres insaturados que pueden tener una longitud de cadena reducida y que pueden ser difíciles de preparar de otro modo. Por ejemplo, la metátesis cruzada de oleato de metilo y 3-hexeno proporciona 3-dodeceno y 9-dodecenoato de metilo (véase también la Patente de EE. UU. No. 4,545,941). Las olefinas terminales son objetivos sintéticos particularmente deseables, y Elevance Renewable Sciences, Inc. describió recientemente una forma mejorada de prepararlas mediante metátesis cruzada de una olefina interna y una  $\alpha$ -olefina en presencia de un catalizador de alquilideno de rutenio (véase Solicitud de Patente de EE. UU. Publicación No. 2010/0145086). Se describen una variedad de reacciones de metátesis cruzada que implican una  $\alpha$ -olefina y un éster graso insaturado (como fuente de olefina interna). Por lo tanto, por ejemplo, la reacción de aceite de soja con propileno seguida de hidrólisis da, entre otras cosas, 1-deceno, 2-undecenos, ácido 9-decenoico y ácido 9-undecenoico. A pesar de la disponibilidad (de metátesis cruzada de aceites y olefinas naturales) de ésteres grasos insaturados que tienen una longitud de cadena reducida y/o una configuración predominantemente trans de insaturación, los derivados sulfatados y sulfonados de los alcoholes grasos insaturados parecen ser desconocidos.

55

En resumen, las fuentes tradicionales de ácidos grasos y ésteres utilizados para fabricar alcoholes grasos insaturados y sus derivados de sulfato y sulfato de éter generalmente tienen predominantemente (o exclusivamente) isómeros cis y carecen de porciones de grasas insaturadas de cadena relativamente corta (por ejemplo,  $\text{C}_{10}$  o  $\text{C}_{12}$ ). La química de metátesis brinda la oportunidad de generar precursores que tienen cadenas más cortas y en su mayoría isómeros trans, que podrían impartir un rendimiento mejorado cuando los precursores se convierten en composiciones posteriores (por ejemplo, en surfactantes).

60

La sulfatación de alcoholes produce sulfatos de alcohol, que tienen un grupo  $\text{CO-SO}_3\text{X}$ , donde X es normalmente un ión de metal alcalino o amonio de una etapa de neutralización posterior. La sulfonación de hidrocarburos insaturados da sulfonatos, que tienen un grupo  $\text{C-SO}_3\text{X}$ . Cuando un alcohol insaturado es el material de partida, el sulfato insaturado se

65

puede producir bajo algunas condiciones (véase, por ejemplo, WO 91/13057). Con otros reactivos, la sulfatación del alcohol y la sulfonación del doble enlace carbono-carbono pueden competir, con la mayor parte del producto de reacción resultante de la sulfatación, aunque la naturaleza de los subproductos sulfonados generalmente no se comprende bien (véase, por ejemplo, patente de Estados Unidos No 5,446,188). Debido a las reacciones secundarias en competencia, los alcoholes insaturados generalmente se evitan cuando el objetivo es producir un sulfato de alcohol o un sulfato de éter.

El documento US 2012/0035386 describe surfactantes de etoxilato de alcohol no iónico, no gelificantes, de baja espuma y surfactantes de sulfato de éter aniónico formados a partir de ellos, y su uso en formulaciones agrícolas.

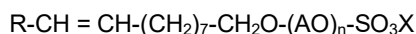
El documento US 1,981,901 divulga sulfatos de metales alcalinos elaborados a partir de alcohol elaidílico.

Weil et al. (J. Am. Oil Chem. Soc. 44 (1967), 522-524) describe sulfatos de éter alcohol elaborados de alcoxilatos, que a su vez se obtienen al hacer reaccionar alcohol oleílico con óxidos de alquileo en presencia de un catalizador alcalino.

## Resumen de la invención

La invención se refiere a derivados de sulfato que se pueden elaborar por una o más de las composiciones de alcohol graso monoinsaturado alcoxlado y sulfatado. En una variante, las composiciones de alcoholes grasos se obtienen al reducir un éster de alquilo monoinsaturado derivado de metátesis. Son de particular interés los derivados de sulfato y sulfato de éter. Los estudios de microscopía indican que los sulfatos de sodio insaturados, en particular, tienen una fase laminar que debería permitir la formulación a niveles altos de activos.

Por lo tanto, en un primer aspecto, la invención proporciona un derivado de sulfato que tiene la estructura general:



en la que R es h o alquilo  $C_2$ ; X es un catión mono o divalente o un amonio o catión de amonio sustituido; AO es un grupo oxialquileo; y n, que es el número promedio de grupos oxialquileo, tiene un valor dentro del rango de 0 a 200, en el que cuando R es alquilo  $C_2$ , el derivado de sulfato tiene al menos 1 % mol de insaturación trans- $\Delta^9$ . En una realización del primer aspecto, el derivado comprende un sulfato de etoxilato de alcohol graso.

En un segundo aspecto, la invención proporciona una composición de sulfato que comprende 40 a 60 % en peso de un sulfato de alcohol primario  $C_{10}$  o  $C_{12}$  monoinsaturado de acuerdo con el primer aspecto y 40 a 60 % en peso de un sulfato de alcohol primario  $C_{10}$  o  $C_{12}$  de hidroxialquilo secundario.

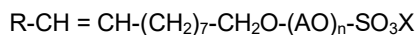
Los derivados y las composiciones de sulfato son valiosos para muchas aplicaciones de uso final, que incluyen, por ejemplo, dispersantes agrícolas, herbicidas solubles en agua, emulsionantes aniónicos para uso agrícola, limpiadores de superficies duras, detergentes líquidos de uso ligero, limpiadores personales, espumadores de pozo de gas para aplicaciones en yacimientos petrolíferos, detergentes de lavandería, composiciones de recuperación mejorada de petróleo, pinturas de látex y espumas especiales.

Por lo tanto, en un tercer aspecto, la invención proporciona un dispersante para composiciones agrícolas; una composición herbicida soluble en agua; un emulsionante aniónico para composiciones agrícolas; un limpiador acuoso de superficies duras; un limpiador personal; un espumador, aditivo de espuma o dispersante para uso en yeso, hormigón o aplicaciones de extinción de incendios; un espumador de pozo de gas para uso en aplicaciones en yacimientos petrolíferos; un detergente de lavandería; una composición de surfactante para uso en recuperación mejorada de petróleo; o una composición de surfactante para uso en polimerización en emulsión que comprende el derivado de sulfato de el primer aspecto o la composición del segundo aspecto.

Adicionalmente, en un cuarto aspecto, la invención proporciona un proceso para producir una composición de sulfato de el segundo aspecto, que comprende reducir un éster de alquilo inferior monoinsaturado  $C_{10}$  o  $C_{12}$  para producir una composición de alcohol graso monoinsaturado y sulfatar la composición de alcohol graso monoinsaturado con trióxido de azufre en un reactor de película descendente, seguido por neutralización.

## Descripción detallada de la invención

En el primer aspecto, la invención proporciona un derivado de sulfato que se puede elaborar a partir de una composición de alcohol graso monoinsaturado, en el que la composición de alcohol graso se puede elaborar al reducir un éster de alquilo monoinsaturado derivado de metátesis, el derivado de sulfato tiene la estructura general:



en la que R es h o alquilo  $C_2$ ; X es un catión mono o divalente o un amonio o catión de amonio sustituido; AO es un grupo oxialquileo; y n, que es el número promedio de grupos oxialquileo, tiene un valor dentro del rango de 0 a 200, en el que cuando R es alquilo  $C_2$ , el derivado de sulfato tiene al menos 1 % mol de insaturación trans- $\Delta^9$ .

Se describe adicionalmente en el presente documento que el éster de alquilo monoinsaturado, preferiblemente un éster de alquilo de C<sub>5</sub>-C<sub>35</sub>, y más preferiblemente un éster de alquilo inferior monoinsaturado de C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub>, utilizado como reactivo se deriva de la metátesis de un aceite natural. Tradicionalmente, estos materiales, en particular los ésteres de alquilo de cadena corta (por ejemplo, 9-decenoato de metilo o 9-dodecenoato de metilo), han sido difíciles de obtener excepto en cantidades a escala de laboratorio a un coste considerable. Sin embargo, debido a las recientes mejoras en los catalizadores de metátesis, estos ésteres ahora están disponibles a granel a un coste razonable. Por tanto, los ésteres monoinsaturados se generan convenientemente por autometátesis de aceites naturales o por metátesis cruzada de aceites naturales con olefinas, preferiblemente  $\alpha$ -olefinas, y particularmente etileno, propileno, 1-butenio, 1-hexeno, 1-octeno y similares.

Como se utiliza en este documento, "monoinsaturadas" se refiere a composiciones que comprenden principalmente especies que tienen un solo doble enlace carbono-carbono, pero también pueden incluir una proporción menor de una o más especies que tienen dos o más dobles enlaces carbono-carbono. El experto en la materia apreciará que no es necesario y, a menudo, poco práctico producir una especie puramente "monoinsaturada", y que las mezclas que comprenden principalmente (pero no exclusivamente) ésteres, alcoholes y derivados monoinsaturados se contemplan dentro del alcance de la invención.

En el documento WO 2008/048522 se divulgan ejemplos no limitantes de procedimientos para elaborar ésteres de alquilo inferior monoinsaturados mediante metátesis. En particular, los Ejemplos 8 y 9 del documento WO 2008/048522 se pueden emplear para producir 9-decenoato de metilo y 9-dodecenoato de metilo. Los procedimientos adecuados también aparecen en la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos No. 2011/0113679 y Solicitud Internacional PCT Nos. WO 2012/061093 y WO 2012/061095.

Preferiblemente, al menos una porción del éster de alquilo monoinsaturado tiene insaturación " $\Delta^9$ ", es decir, el doble enlace carbono-carbono en el éster de alquilo inferior está en la posición 9 con respecto al carbonilo del éster. En otras palabras, hay preferiblemente siete carbonos entre el grupo carbonilo éster y el grupo olefina en C9 y C10. Para los ésteres de C<sub>11</sub> a C<sub>17</sub>, una cadena de alquilo de 1 a 7 carbonos, respectivamente, está unida a C10. Preferiblemente, la insaturación es al menos 1 % en moles de trans- $\Delta^9$ , más preferiblemente al menos 25 % en moles de trans- $\Delta^9$ , más preferiblemente al menos 50 % en moles de trans- $\Delta^9$ , e incluso más preferiblemente al menos 80 % de trans- $\Delta^9$ . La insaturación puede ser superior al 90 % en moles, superior al 95 % en moles o incluso del 100 % de trans- $\Delta^9$ . Por el contrario, los ésteres grasos de origen natural que tienen una insaturación  $\Delta^9$ , por ejemplo, oleato de metilo, normalmente tienen ~100 % de isómeros cis.

Aunque puede ser deseable una alta proporción de geometría trans (particularmente geometría trans- $\Delta^9$ ) en los derivados de alcoholes grasos insaturados derivados de metátesis utilizados en la invención, el experto reconocerá que la configuración y la ubicación exacta del doble enlace de carbono-carbono dependerá de las condiciones de reacción, la selección del catalizador y otros factores. Las reacciones de metátesis suelen ir acompañadas por isomerización, que puede ser deseable o no. Véase, por ejemplo, g. Djigoué and M. Meier, Appl. Catal., A 346 (2009) 158, especialmente la Fig. 3. Por tanto, el experto en la técnica podría modificar las condiciones de reacción para controlar el grado de isomerización o alterar la proporción de isómeros cis y trans generados. Por ejemplo, calentar un producto de metátesis en presencia de un catalizador de metátesis inactivado podría permitir al experto inducir la migración de doble enlace para dar una proporción menor de producto que tenga geometría trans- $\Delta^9$ .

Una proporción elevada de contenido de isómeros trans (en relación con la configuración todo cis habitual del éster monoinsaturado natural) imparte diferentes propiedades físicas a los derivados de alcoholes grasos insaturados, que incluyen, por ejemplo, forma física modificada, rango de fusión, compactabilidad, y otras propiedades importantes. Estas diferencias deberían permitir a los formuladores que utilizan derivados de alcoholes grasos insaturados una mayor libertad o una mayor elección a medida que los utilizan en limpiadores, detergentes, cuidado personal, usos agrícolas, espumas especiales y otros usos finales.

La monoinsaturación también puede impartir ventajas a los productos formulados (que incluyen productos de consumo) que a menudo no están disponibles con los derivados de alcoholes grasos saturados correspondientes. Debido a que la cristalinidad se interrumpe por la presencia de un doble enlace carbono-carbono, los sulfatos monoinsaturados y los sulfatos de éter suelen tener viscosidades más bajas que sus análogos saturados. Más aún, los sulfatos monoinsaturados y los sulfatos de éter se pueden concentrar y formular a niveles de activos más altos, a veces mucho más altos, que sus contrapartes saturadas. Por ejemplo, un sulfato de éter saturado podría permitir un nivel máximo de 30 % en peso de activos para dar un líquido fluido, mientras que un sulfato de éter monoinsaturado similar podría permitir que el nivel de activos sea tan alto como 70 u 80 % en peso. Por lo tanto, el cambio estructural aparentemente menor a un producto monoinsaturado puede permitir el envío de productos más concentrados, reducir o eliminar la necesidad de equipo de manipulación especial y/o, en última instancia, proporcionar ahorros de costes sustanciales. Los sulfatos monoinsaturados y los sulfatos de éter también son más eficaces como compatibilizadores de surfactantes u otros componentes en los productos formulados completamente.

Los ésteres monoinsaturados derivados de metátesis adecuados derivan de ácidos carboxílicos. Se describe adicionalmente en el presente documento que los ésteres se derivan de ácidos carboxílicos C<sub>5</sub>-C<sub>35</sub>, más preferiblemente de ácidos carboxílicos C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub>. Ejemplos de los mismos incluyen ésteres derivados de ácido 9-decilénico (ácido 9-

decenoico), ácido 9-undecenoico, ácido 9-dodecilénico (ácido 9-dodecenoico), ácido 9-tridecenoico, ácido 9-tetradecenoico, ácido 9-pentadecenoico, ácido 9-hexadecenoico, ácido 9-heptadecenoico y similares.

Habitualmente, la metátesis cruzada o autometátesis del aceite natural va seguida por la separación de una corriente de olefinas de una corriente de aceite modificado, normalmente al separar o destilar las olefinas más volátiles. La corriente de aceite modificado se hace reaccionar luego con un alcohol inferior, normalmente metanol, para dar glicerina y una mezcla de ésteres de alquilo. Esta mezcla incluye normalmente ésteres de alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> saturados, predominantemente ésteres de alquilo C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>, que son esencialmente espectadores en la reacción de metátesis. El resto de la mezcla de productos depende de si se utiliza una metátesis cruzada o una autometátesis. Cuando el aceite natural se somete a una metátesis cruzada con una α-olefina y la mezcla de productos se transesterifica, la mezcla de éster de alquilo resultante incluye un éster de alquilo insaturado C<sub>10</sub> y uno o más coproductos de éster de alquilo insaturado de C<sub>11</sub> a C<sub>17</sub> además del subproducto de glicerina. El producto terminalmente insaturado C<sub>10</sub> va acompañado de diferentes coproductos dependiendo de qué α-olefinas se utilicen como reactivo de metátesis cruzada. Por tanto, el 1-butenio da un éster de alquilo insaturado de C<sub>12</sub>, el 1-hexeno da un éster de alquilo insaturado de C<sub>14</sub>, y así sucesivamente. Los ésteres de alquilo insaturados se separan fácilmente entre sí y se purifican fácilmente mediante destilación fraccionada. Estos ésteres de alquilo inferior son excelentes materiales de partida para preparar las composiciones de derivados de alcohol insaturado.

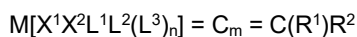
Son bien conocidos los aceites naturales adecuados para uso como materia prima para generar los ésteres de alquilo monoinsaturados a partir de la autometátesis o la metátesis cruzada con olefinas. Los aceites naturales adecuados incluyen aceites vegetales, aceites de algas, grasas animales, aceites de resina, derivados de los aceites y combinaciones de los mismos. Por tanto, los aceites naturales adecuados incluyen, por ejemplo, aceite de soja, aceite de palma, aceite de colza, aceite de coco, aceite de palmiste, aceite de girasol, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de maíz, aceite de oliva, aceite de cacahuete, aceite de semilla de algodón, aceite de canola, aceite de ricino, aceite de linaza, aceite de tung, aceite de jatropha, aceite de mostaza, aceite de berro, aceite de camelina, sebo, manteca de cerdo, grasa de ave, aceite de pescado y similares. El aceite de soja, aceite de palma, aceite de colza y mezclas de los mismos son aceites naturales preferidos.

Los aceites producidos utilizando microorganismos obtenidos mediante bioingeniería se pueden utilizar como materias primas. También se pueden utilizar aceites modificados genéticamente, por ejemplo, aceite de soja con alto contenido de oleato o aceite de algas modificado genéticamente. Los aceites naturales preferidos tienen una insaturación sustancial, ya que esto proporciona un sitio de reacción para el proceso de metátesis para generar olefinas. Son particularmente preferidos los aceites naturales que tienen un alto contenido de grupos grasos insaturados derivados del ácido oleico. Por tanto, los aceites naturales particularmente preferidos incluyen aceite de soja, aceite de palma, aceite de algas y aceite de colza.

Se puede utilizar un aceite natural modificado, tal como un aceite vegetal parcialmente hidrogenado o un aceite modificado por un proceso de fermentación, en lugar del aceite natural o en combinación con el aceite natural. Cuando un aceite natural se hidrogena o modifica parcialmente por fermentación, el sitio de insaturación puede migrar a una variedad de posiciones en la cadena principal de hidrocarburo de la fracción de éster graso. Debido a esta tendencia, cuando el aceite natural modificado se autometatiza o se metatiza de forma cruzada con la olefina, los productos de reacción tendrán una distribución diferente y generalmente más amplia en comparación con la mezcla de productos generada a partir de un aceite natural no modificado. Sin embargo, los productos generados a partir del aceite natural modificado se convierten de manera similar en composiciones de derivados de alcohol insaturado de la invención. En determinadas realizaciones, el aceite de origen natural puede refinarse, blanquearse y/o desodorizarse.

El otro reactivo en la reacción de metátesis cruzada es una olefina. Las olefinas adecuadas son internas o α-olefinas que tienen uno o más dobles enlaces carbono-carbono. Se pueden utilizar mezclas de olefinas. Preferiblemente, la olefina es una α-olefina C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> monoinsaturada, más preferiblemente una α-olefina C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> monoinsaturada. Las olefinas preferidas también incluyen olefinas internas C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>. Por tanto, las olefinas adecuadas para uso incluyen, por ejemplo, etileno, propileno, 1-butenio, cis- y trans-2-butenio, 1-penteno, isohexileno, 1-hexeno, 3-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y similares, y mezclas de los mismos.

La metátesis cruzada se logra al hacer reaccionar el aceite natural y la olefina en presencia de un catalizador de metátesis homogéneo o heterogéneo. La olefina se omite cuando el aceite natural se autometatiza, pero generalmente se utilizan los mismos tipos de catalizadores. Los catalizadores de metátesis homogéneos adecuados incluyen combinaciones de un haluro de metal de transición u oxo-haluro (por ejemplo, WOCl<sub>4</sub> o WCl<sub>6</sub>) con un cocatalizador alquilante (por ejemplo, Me<sub>4</sub>Sn). Los catalizadores homogéneos preferidos son complejos de alquilideno (o carbeneo) bien definidos de metales de transición, particularmente Ru, Mo o W. Estos incluyen catalizadores de Grubbs de primera y segunda generación, catalizadores de Grubbs-Hoveyda y similares. Los catalizadores de alquilideno adecuados tienen la estructura general:



donde M es un metal de transición del Grupo 8, L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup> y L<sup>3</sup> son ligandos donantes de electrones neutros, n es 0 (tal que L<sup>3</sup> puede no estar presente) o 1, m es 0, 1 o 2, X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> son ligandos aniónicos, y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente de H, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomos, hidrocarbilo que contiene heteroátomos

sustituidos y grupos funcionales. Dos o más de  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^3$ ,  $R^1$  y  $R^2$  cualesquiera pueden formar un grupo cíclico y cualquiera de esos grupos puede unirse a un soporte.

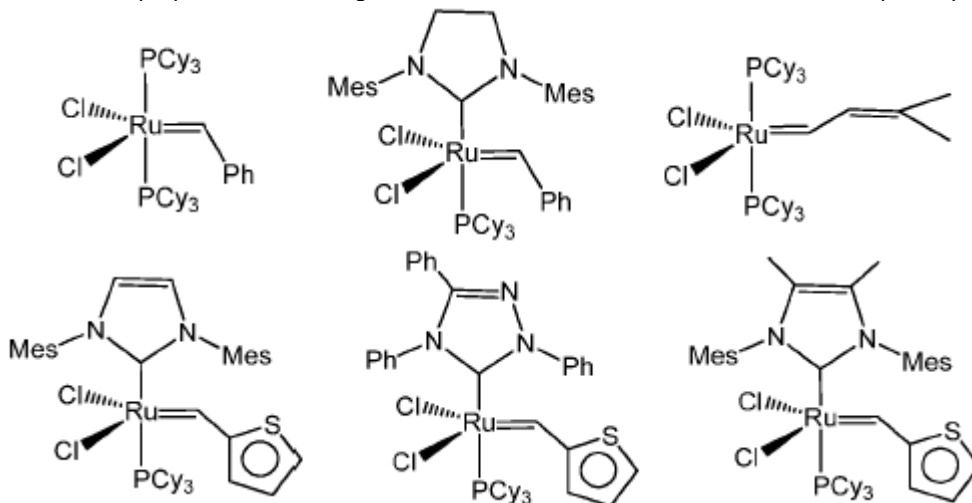
Los catalizadores de Grubbs de primera generación caen en esta categoría donde  $m = n = 0$  y se realizan selecciones particulares para  $n$ ,  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^3$ ,  $R^1$  y  $R^2$  como se describe en la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos No. 2010/0145086 ("la publicación '086").

Los catalizadores de Grubbs de segunda generación también tienen la fórmula general descrita anteriormente, pero  $L^1$  es un ligando de carbeno en el que el carbono de carbeno está flanqueado por átomos de N, O, S o P, preferiblemente por dos átomos de N. Por lo general, el ligando de carbeno es parte de un grupo cíclico. En la publicación '086 también aparecen ejemplos de catalizadores Grubbs de segunda generación adecuados.

En otra clase de catalizadores de alquilideno adecuados,  $L^1$  es un donante de electrones neutros fuertemente coordinado como en los catalizadores de Grubbs de primera y segunda generación, y  $L^2$  y  $L^3$  son ligandos donantes de electrones neutros de coordinación débil en forma de grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos. Por tanto,  $L^2$  y  $L^3$  son piridina, pirimidina, pirrol, quinolina, tiofeno o similares.

En aún otra clase más de catalizadores de alquilideno adecuados, se utiliza un par de sustituyentes para formar un ligando bidentado o tridentado, tal como una bifosfina, dialcóxido o alquildicetonato. Los catalizadores de Grubbs-Hoveyda son un subconjunto de este tipo de catalizador en el que se ligan  $L^2$  y  $R^2$ . Normalmente, un oxígeno o nitrógeno neutro se coordina con el metal mientras que también está unido a un carbono que es  $\alpha$ -,  $\beta$ - o  $\gamma$ - con respecto al carbono carbeno para proporcionar el ligando bidentado. En la publicación '086 aparecen ejemplos de catalizadores de Grubbs-Hoveyda adecuados.

Las siguientes estructuras proporcionan solo algunas ilustraciones de catalizadores adecuados que se pueden utilizar:



Los catalizadores heterogéneos adecuados para uso en la reacción de autometátesis o de metátesis cruzadas incluyen ciertos compuestos de renio y molibdeno como se describe, por ejemplo, por JC Mol en Green Chem. 4 (2002) 5 en págs. 11-12. Son ejemplos particulares los sistemas catalíticos que incluyen  $Re_2O_7$  sobre alúmina promovida por un cocatalizador alquilante tal como un compuesto de tetraalquil estaño, plomo, germanio o silicio. Otros incluyen  $MoCl_5$  sobre sílice activado por tetraalquilestaños.

Para ejemplos adicionales de catalizadores adecuados para autometátesis o metátesis cruzada, véase la patente de Estados Unidos no. 4,545,941. Véase también J. Org. Chem. 46 (1981), p. 1821; J. Catal. 30 (1973), p. 118; Appl. Catal. 70 (1991), p. 295; Organometallics 13 (1994), p. 635; Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization por Ivin and Mol (1997), y Chem. & Eng. News 80(51), Dec. 23, 2002, p. 29, que también divulgan catalizadores de metátesis útiles. Ejemplos ilustrativos de catalizadores adecuados incluyen catalizadores de carbeno de rutenio y osmio como se divulgan en las Patentes de Estados Unidos Nos. 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, y Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos No. 2009/0264672 A1, y PCT/US2008/009635, págs. 18-47. Una variedad de catalizadores de metátesis que se pueden emplear ventajosamente en reacciones de metátesis son fabricados y vendidos por Materia, Inc. (Pasadena, CA) y Evonik Degussa GmbH (Hanau, Alemania).

Se describe adicionalmente en el presente documento que los alcoholes grasos insaturados (también denominados en lo sucesivo simplemente "alcoholes insaturados") se elaboran al hacer reaccionar un éster de alquilo monoinsaturado derivado de metátesis, preferiblemente un éster de alquilo monoinsaturado  $C_5$ - $C_{35}$ , y más preferiblemente un éster de alquilo inferior monoinsaturado  $C_{10}$ - $C_{17}$ , con un agente reductor. Por "éster de alquilo inferior", queremos decir un éster

derivado de un alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, preferiblemente un alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, más preferiblemente un alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y lo más preferiblemente metanol o etanol. Por tanto, el éster de alquilo inferior es más preferiblemente un éster de metilo o etilo. Se pueden generar ésteres de alquilo inferior adecuados al transesterificar un triglicérido derivado de metátesis. Por ejemplo, la metátesis cruzada de un aceite natural con una olefina, seguida de la eliminación de los productos de metátesis de hidrocarburos insaturados por extracción, y luego la transesterificación del componente de aceite modificado con un

alcohol inferior bajo condiciones básicas, proporciona una mezcla de ésteres de alquilo inferior insaturados. La mezcla de ésteres de alquilo inferior insaturados se puede purificar para aislar ésteres de alquilo particulares antes de elaborar los alcoholes insaturados y los derivados de la invención.

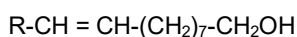
La reducción de ésteres de alquilo monoinsaturados derivados de metátesis para producir los alcoholes insaturados se realiza utilizando catalizadores y procedimientos bien conocidos. El agente reductor es normalmente un agente reductor hidruro (borohidruro de sodio, hidruro de litio y aluminio, o similar) o hidrógeno molecular en combinación con un catalizador metálico, frecuentemente cobre y/o zinc en combinación con cromo (véase, por ejemplo, Patentes Estadounidenses Nos. 2,865,968; 3,193,586; 4,804,790; 5,124,491; 5,672,781; 6,683,224; 7,169,959 y 7,208,643).

El experto apreciará que el proceso de reducción, particularmente cuando se utilizan catalizadores de metales de transición para convertir los ésteres de alquilo inferior en alcoholes, puede inducir algún grado de isomerización o migración del doble enlace carbono-carbono desde su posición original. Más aún, debido a que los catalizadores de hidrogenación de ésteres no siempre son completamente selectivos, una proporción de los dobles enlaces carbono-carbono se podrían hidrogenar durante la reducción del éster, dando como resultado un producto mixto que puede tener alcoholes grasos saturados además de los alcoholes grasos insaturados deseados. El experto puede controlar el grado de insaturación en cualquier cantidad deseada.

Nota general sobre estructuras químicas:

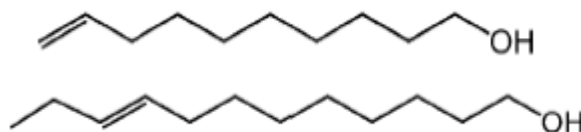
Como reconocerá el experto en la materia, los productos elaborados de acuerdo con la invención son normalmente mezclas de isómeros cis y trans. Salvo que se indique lo contrario, todas las representaciones estructurales proporcionadas en el presente documento muestran solo un isómero trans. El experto entenderá que esta convención se utiliza únicamente por conveniencia, y que se entiende una mezcla de isómeros cis y trans a menos que el contexto indique lo contrario. Las estructuras que se muestran a menudo se refieren a un producto principal que puede ir acompañado de una proporción menor de otros componentes o isómeros posicionales. Por ejemplo, los procesos de sulfonación o sulfitación a menudo dan mezclas de sulfonas, alcanosulfonatos y alquenosulfonatos, además de productos isomerizados. Por tanto, las estructuras proporcionadas representan productos probables o predominantes.

Las composiciones de alcoholes grasos monoinsaturados utilizadas para preparar los derivados de la invención tienen la estructura general:



en la que R es h o alquilo C<sub>2</sub>.

A continuación, se muestran algunos ejemplos específicos de alcoholes insaturados basados en C<sub>10</sub> y C<sub>12</sub> utilizados para elaborar derivados de la invención:



Los derivados de sulfato de la invención se elaboran mediante una o más de alcoxilación y sulfatación de las composiciones de alcohol graso monoinsaturado.

Los alcoholes grasos insaturados se pueden sulfatar o alcoxilar y sulfatar utilizando técnicas bien conocidas. Por ejemplo, el alcohol graso insaturado se puede alcoxilar al hacerlo reaccionar con óxido de etileno, óxido de propileno o una combinación de los mismos para producir un alcoxilato. Las alcoxilaciones son normalmente catalizadas por una base (por ejemplo, KOH), pero también se pueden utilizar otros catalizadores tales como complejos de cianuro de doble metal (véase, por ejemplo, Patente de Estados Unidos No. 5,482,908) Las unidades de oxialquilenos se pueden incorporar de o en bloques.

El alcohol graso insaturado se puede sulfatar, con o sin alcoxilación previa y, si procede, neutralizar para dar un sulfato de alquilo monoinsaturado o un sulfato de éter alquilo monoinsaturado de acuerdo con métodos conocidos (véase, por ejemplo, la Patente de Estados Unidos No. 3,544,613). El ácido sulfámico es un reactivo conveniente que sulfata el grupo hidroxilo sin alterar la insaturación. Por tanto, calentar el alcohol monoinsaturado con ácido sulfámico opcionalmente en presencia de urea u otro aceptor de protones proporciona convenientemente el sulfato de alquilamonio monoinsaturado deseado (véanse los ejemplos a continuación). El sulfato de amonio se convierte fácilmente en un sulfato de metal alcalino

por reacción con un hidróxido de metal alcalino u otros reactivos de intercambio iónico. En los ejemplos siguientes, se preparan sulfatos de alquilo de sodio monoinsaturados a partir de los sulfatos de amonio correspondientes al hacer reaccionar estos últimos con hidróxido de sodio acuoso.

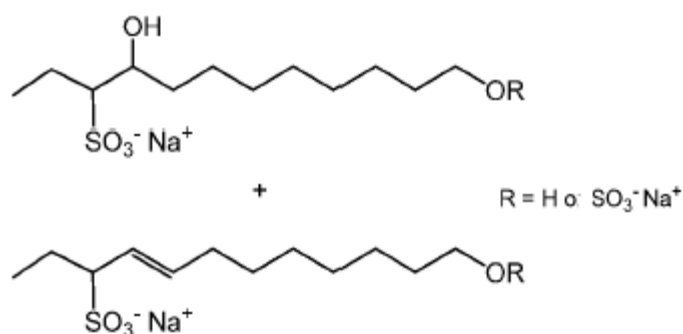
Se pueden utilizar otros reactivos para convertir grupos hidroxilo de un alcohol o alcoxilato insaturado en sulfatos. Por ejemplo, se pueden utilizar trióxido de azufre, óxido de azufre o ácido clorosulfónico. Algunos de estos reactivos también pueden, bajo las condiciones adecuadas, reaccionar con la insaturación para formar un sulfonato (que tiene un enlace carbono-azufre), que puede ser o no el resultado deseado. El trióxido de azufre, por ejemplo, se puede utilizar para sulfatar el grupo hidroxilo de un alcohol o alcoxilato insaturado, pero también puede reaccionar con un doble enlace carbono-carbono para generar una  $\beta$ -sulfona, que puede abrirse para dar mezclas de sulfonatos de hidroxialcano y sulfonatos de alqueno. Por tanto, es posible, y puede ser deseable, realizar tanto la sulfatación como la sulfonación en un recipiente y, a menudo, con un solo reactivo.

Se describe adicionalmente en el presente documento que se pueden sulfonar los alcoholes grasos insaturados o sus derivados. La sulfonación se realiza utilizando métodos bien conocidos, que incluyen la reacción de la olefina con trióxido de azufre. La sulfonación se puede realizar opcionalmente utilizando un solvente inerte. Los ejemplos no limitantes de solventes adecuados incluyen  $\text{SO}_2$  líquido, hidrocarburos e hidrocarburos halogenados. En un enfoque comercial, se utiliza un reactor de película descendente para sulfonar continuamente la olefina utilizando trióxido de azufre. Se pueden utilizar otros agentes sulfonantes con o sin el uso de un solvente (por ejemplo, ácido clorosulfónico, ácido sulfúrico fumante), pero el trióxido de azufre es generalmente el más económico. Las sulfonas que son los productos inmediatos de la reacción de olefinas con  $\text{SO}_3$ , ácido clorosulfónico y similares pueden someterse posteriormente a una reacción de hidrólisis con cáustico acuoso para producir mezclas de alquenosulfonatos e hidroxialcanosulfonatos. Los métodos adecuados para sulfonar olefinas se describen en las Patentes Estadounidenses Nos. 3,169,142; 4,148,821; y Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos No. 2010/0282467.

Algunos procesos son eficaces tanto para la sulfonación (para formar un enlace carbono-azufre) como para la sulfatación (para formar un enlace oxígeno-azufre). Podría ser deseable un producto que tenga al menos alguna proporción de material sulfonado y sulfatado. Por ejemplo, un sulfato/sulfonato combinado puede impartir propiedades beneficiosas al surfactante a granel, que incluyen viscosidad reducida, mejor capacidad de concentración, mejores propiedades compatibilizantes u otras ventajas.

La sulfonación también podría ser la forma preferida de hacer un producto que solo se sulfona a pesar de la generación tanto de sulfonatos como de sulfatos durante el proceso de sulfonación. En este caso, la porción de sulfato se convierte fácilmente de nuevo en una funcionalidad alcohol mediante hidrólisis acuosa a un pH relativamente bajo o alto sin alterar el sulfonato.

A continuación, aparece una mezcla de producto ejemplar que se podría obtener al hacer reaccionar 9-dodecen-1-ol con trióxido de azufre seguido de neutralización e hidrólisis de sulfona (observe la posible sulfatación del grupo hidroxilo además de la sulfonación en el doble enlace carbono-carbono):

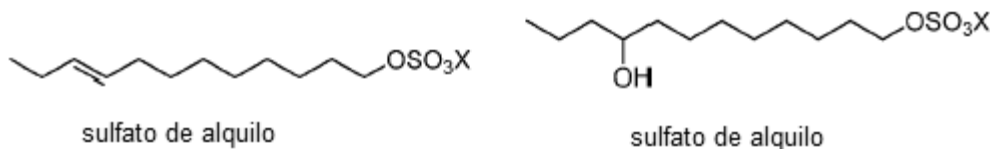


Se describe adicionalmente en el presente documento que se pueden sulfitar los alcoholes grasos insaturados o sus derivados. La sulfitación, una variedad particular de sulfonación, se logra al combinar el alcohol insaturado o derivado en agua (y usualmente un cosolvente tal como isopropanol) con al menos un equivalente molar de un agente sulfitante utilizando métodos bien conocidos. Los agentes sulfitantes adecuados incluyen, por ejemplo, sulfito de sodio, bisulfito de sodio, metabisulfito de sodio o similares. Opcionalmente, se incluye un catalizador o iniciador, tal como peróxidos, hierro u otros iniciadores de radicales libres. Normalmente, la mezcla de reacción se realiza a 15-100 °C hasta que la reacción se completa razonablemente. Los métodos adecuados para sulfitar olefinas aparecen en las Patentes Estadounidenses Nos. 2,653,970; 4,087,457; 4,275,013.

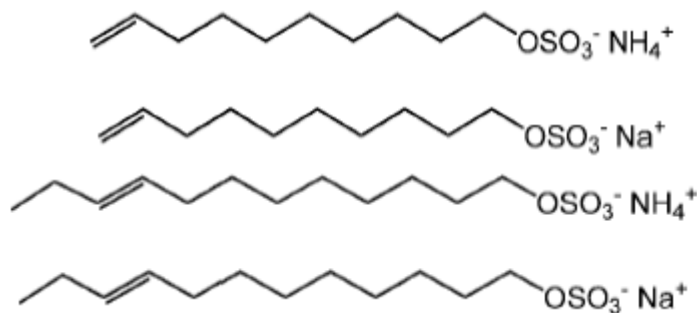
Cuando un alcohol graso insaturado es el material de partida, el derivado puede comprender un sulfato de alquilo, un sulfato de alquilo sulfonado, un sulfonato de alcohol, un sulfonato de alcohol sulfatado o una mezcla de los mismos. Como se utiliza en el presente documento, los sulfatos de "alquilo" pueden ser saturados o insaturados.



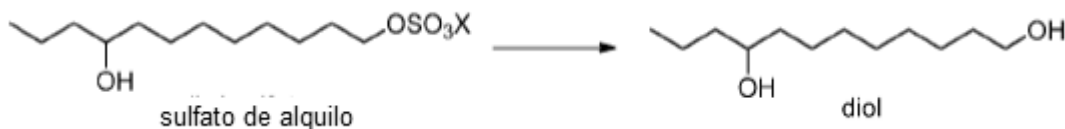
Los sulfatos de alquilo se elaboran al hacer reaccionar un alcohol graso monoinsaturado como se describió anteriormente con un agente sulfatante para convertir la funcionalidad alcohol en un grupo sulfato ( $\text{OSO}_3\text{X}$  en los ejemplos siguientes, donde X es un metal alcalino o amonio). Como reconocerá el experto en la técnica, la hidratación del doble enlace para dar un alcohol puede producirse a veces en las condiciones utilizadas para la sulfatación. A continuación, se muestran ejemplos de sulfatos de alquilo:



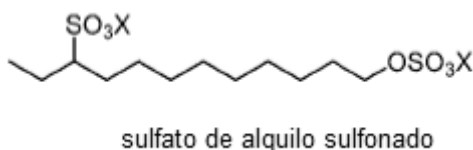
A continuación, aparecen algunos ejemplos específicos de sulfatos de alquilo basados en  $\text{C}_{10}$  y  $\text{C}_{12}$  de la invención:



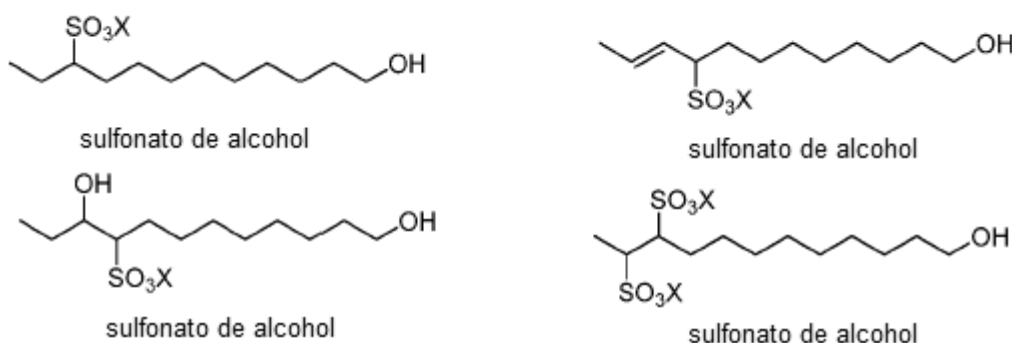
Se describe adicionalmente en el presente documento que se puede hidrolizar debido a que el sulfato de alquilo, la preparación de sulfatos de alquilo con función hidroxilo proporciona precursores de dioles:



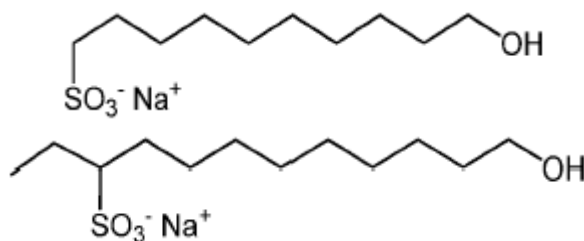
Se describe adicionalmente en el presente documento que el sulfato de alquilo (que normalmente tiene monoinsaturación) se puede hacer reaccionar además con un agente sulfitante (un tipo particular de agente sulfonante) para dar un sulfato de alquilo sulfonado, que tiene al menos un enlace carbono-azufre. A continuación, se muestra un ejemplo de un sulfato de alquilo sulfonado de este tipo:



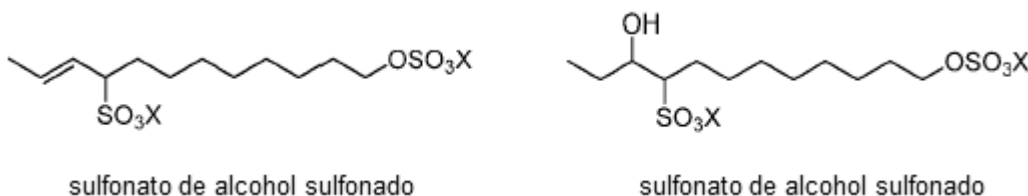
Se describe adicionalmente en el presente documento que los sulfonatos de alcohol se elaboran al hacer reaccionar el alcohol graso insaturado con un agente sulfonante para formar al menos un enlace carbono-azufre. Como se muestra en los ejemplos a continuación, los sulfonatos de alcohol pueden incluir alcoholes saturados o insaturados, alcoholes disulfonados o dioles sulfonados:



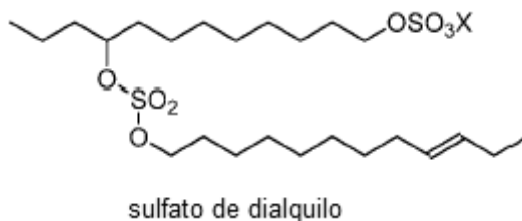
Se describe adicionalmente en el presente documento que cuando el objetivo es sulfonar el doble enlace carbono-carbono sin sulfatar también el alcohol, normalmente se utiliza un proceso de "sulfitación". La sulfitación se describió con más detalle anteriormente. A continuación, se muestran algunos ejemplos específicos de sulfonatos de alcohol elaborados convenientemente al sulfatar alcoholes basados en C<sub>10</sub> y C<sub>12</sub>:



Se describe adicionalmente en el presente documento que, si se desea, se puede hacer reaccionar adicionalmente el sulfonato de alcohol (que tiene funcionalidad hidroxilo) con un agente sulfatante para dar un sulfonato de alcohol sulfatado. A continuación, se muestran ejemplos de sulfonatos de alcohol sulfatado:

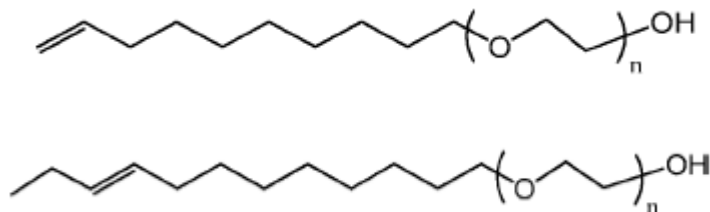


Se describe adicionalmente en el presente documento que, dependiendo de las condiciones que se utilicen para sulfonar el alcohol graso monoinsaturado (discutido a continuación), la mezcla de productos puede contener sulfatos de dialquilo:



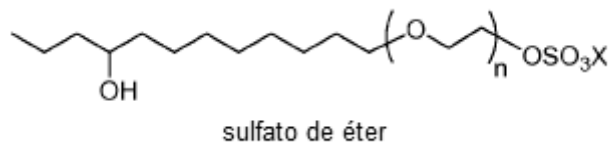
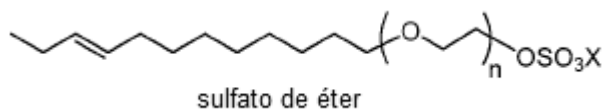
Se divulgan adicionalmente alcoxilatos insaturados, preferiblemente etoxilatos, elaborados a partir de alcoholes grasos monoinsaturados.

A continuación, se muestran algunos ejemplos específicos de etoxilatos basados en alcoholes insaturados C<sub>10</sub> y C<sub>12</sub>

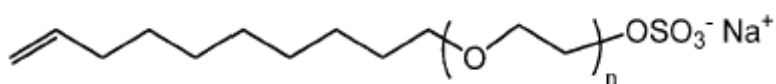


Se describe adicionalmente en el presente documento que cuando un alcoxilato de alcohol graso insaturado es el material de partida, el derivado puede comprender un sulfato de éter, un sulfato de éter sulfonado, un sulfonato alcoxilato, un sulfonato alcoxilato sulfatado o una mezcla de los mismos.

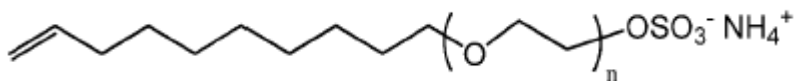
Los sulfatos de éter se elaboran al hacer reaccionar un alcoxilato de alcohol graso monoinsaturado con un agente sulfatante para convertir la funcionalidad alcohol en un grupo sulfato. A continuación, se muestran ejemplos de sulfatos de éter:



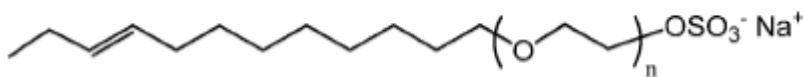
A continuación, aparecen algunos ejemplos específicos de sulfatos de éter basados en alcoholes insaturados C<sub>10</sub> o C<sub>12</sub>:



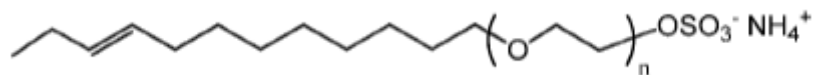
$n = 1, 3, 5, 7$  o  $15$



$n = 1, 3, 5, 7$  o  $15$

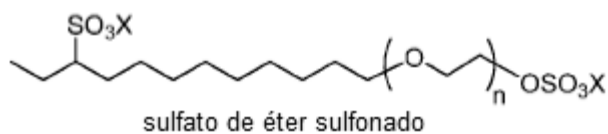


$n = 1, 3, 5, 7$  o  $15$

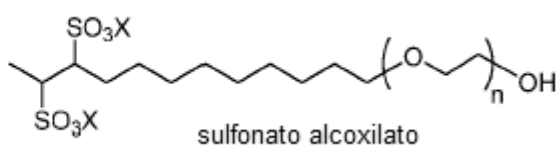
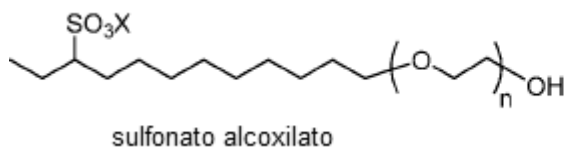
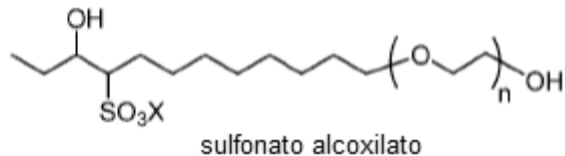
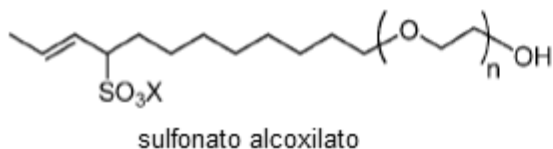


$n = 1, 3, 5, 7$  o  $15$

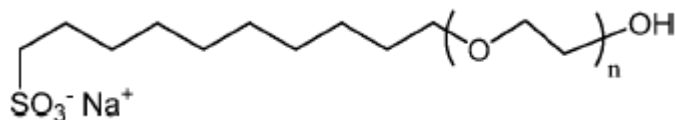
Se describe adicionalmente en el presente documento que el sulfato de éter (que normalmente tiene un componente monoinsaturado) se puede hacer reaccionar además con un agente sulfonante para dar un sulfato de éter sulfonado, que tiene al menos un enlace carbono-azufre. Un ejemplo de un sulfato de éter sulfonado es el siguiente:



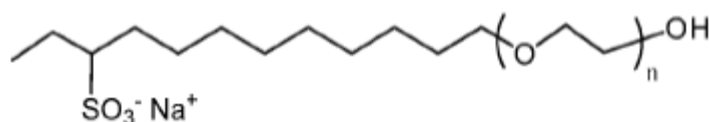
Se describe adicionalmente en el presente documento que los sulfonatos alcoxilatos se elaboran al hacer reaccionar el alcoxilato de alcohol graso insaturado con un agente sulfonante para formar al menos un enlace carbono-azufre. Como se muestra en los ejemplos siguientes, los sulfonatos alcoxilatos pueden incluir alcoholes saturados o insaturados, alcoholes disulfonados o dioles sulfonados:



Se describe adicionalmente en la presente memoria que cuando el objetivo es sulfonar el doble enlace carbono-carbono sin sulfatar también el alcohol, normalmente se utiliza un proceso de "sulfitación". La sulfitación se describió con más detalle anteriormente. A continuación, aparecen algunos ejemplos específicos de etoxilatos sulfitados basados en C<sub>10</sub> y C<sub>12</sub>:

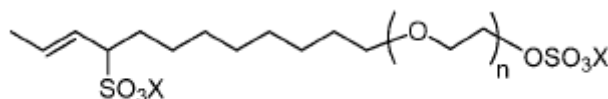


$n = 1, 3, 5, 7 \text{ o } 15$

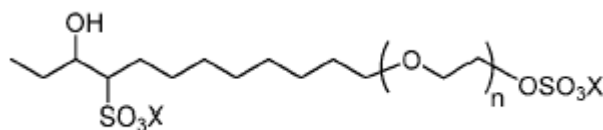


$n = 1, 3, 5, 7 \text{ o } 15$

Se describe adicionalmente en el presente documento que el sulfonato alcoxilato (que tiene funcionalidad hidroxilo) se puede hacer reaccionar adicionalmente con un agente sulfatante para dar un sulfonato alcoxilato sulfatado. A continuación, se muestran ejemplos de sulfonatos alcoxilatos sulfatados:



sulfonato alcoxilato sulfonado



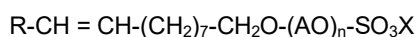
sulfonato alcoxilato sulfonado

En una variante, el derivado de sulfato se prepara a partir de un alcoxilato monoinsaturado. El alcoxilato monoinsaturado se elabora al hacer reaccionar un alcohol (o alcóxido) monoinsaturado con uno o más óxidos de alquileo. Como se muestra en los ejemplos siguientes, se puede producir fácilmente una serie de productos con diferentes grados de alcoxilación utilizando un solo reactor. Esto se ilustra por la etoxilación secuencial de 9-decen-1-ol o 9-dodecen-1-ol para producir etoxilatos que tienen, en promedio, 1, 3, 5, 7 o 15 moles de unidades de oxietileno por mol de iniciador de alcohol graso insaturado. (Véase, por ejemplo, la preparación de etoxilatos a partir de 9-decen-1-ol: A10-4, A10-7, A10-10, A10-13 y A10-16).

Por tanto, en una variante, el alcoxilato se hace reaccionar adicionalmente con un agente sulfatante para dar un sulfato de alquilo de éter monoinsaturado. Esto se ilustra a continuación en la conversión de los etoxilatos en los sulfatos de éter de amonio correspondientes y sulfatos de éter de sodio. La reacción del etoxilato con ácido sulfámico en presencia de urea da el correspondiente sulfato de alquilo de éter de amonio, que se puede hacer reaccionar con hidróxido de sodio para proporcionar el sulfato de alquilo de éter de sodio correspondiente. Véase, por ejemplo, la preparación de sulfatos de amonio de éter de alquilo basados en 9-dodecen-1-ol que se muestra a continuación (A12-5, A12-8, A12-11, A12-14 y A12-17), y la preparación de los correspondientes sulfatos de alquilo de éter de sodio (A12-6, A12-9, A12-12, A12-15 y A12-18) de los sulfatos de amonio.

En otra variante, el alcohol graso monoinsaturado se hace reaccionar directamente con un agente sulfatante para dar un sulfato de alquilo monoinsaturado. En este caso más simple, la alcoxilación no precede a la sulfatación. Esto se ilustra a continuación en la conversión de alcoholes grasos monoinsaturados en los sulfatos de alquilamonio correspondientes y sulfatos de alquilo de sodio. Véase, por ejemplo, la preparación de sulfatos de amonio (A10-2, A12-2) y sulfatos de sodio (A10-3, A12-3) basados en 9-decen-1-ol o 9-dodecen-1-ol, respectivamente, que se muestran a continuación.

El derivado de sulfato elaborado a partir de la composición de alcohol monoinsaturado es un sulfato o sulfato de éter que tiene la estructura general:



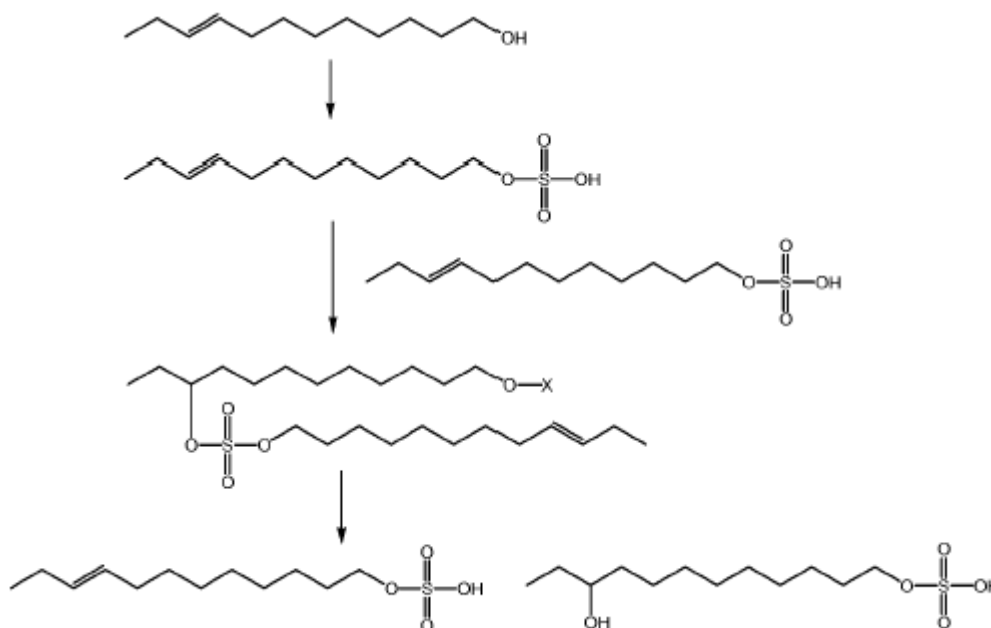
en la que R es h o alquilo C<sub>2</sub>; X es un catión mono o divalente o un amonio o catión de amonio sustituido; AO es un grupo oxialquileno; y n, que es el número promedio de grupos oxialquileno, tiene un valor dentro del rango de 0 a 200, en el que cuando R es alquilo C<sub>2</sub>, el derivado de sulfato tiene al menos 1 % mol de insaturación trans- $\Delta^9$ . Preferiblemente, n tiene un valor dentro del rango de 0.1 a 100, preferiblemente 1 a 50, more preferiblemente 1 a 20.

En la estructura general mencionada anteriormente, AO puede indicar un solo tipo de grupo oxialquileno, bloques de diferentes grupos oxialquileno, una distribución aleatoria de grupos oxialquileno (como en un copolímero EO/PO aleatorio) o cualquier otra distribución de grupos oxialquileno.

La divulgación incluye un proceso para elaborar sulfatos o derivados de sulfonatos. El proceso comprende primero reducir un éster de alquilo monoinsaturado derivado de metátesis, preferiblemente un éster de alquilo monoinsaturado de C<sub>5</sub>-C<sub>35</sub>, y más preferiblemente un éster de alquilo inferior monoinsaturado de C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub>, para producir una composición de alcohol graso monoinsaturado. La composición de alcohol graso se convierte luego en un sulfato o derivado de sulfonato mediante uno o más de los siguientes métodos: alcoxilación, sulfatación, sulfonación y sulfitación de la composición de alcohol graso monoinsaturado. Ya se han descrito reactivos y procesos adecuados para efectuar la reducción. Un proceso adecuado comprende sulfatar la composición de alcohol monoinsaturado para dar un sulfato de alquilo. Otro proceso adecuado comprende alcoxilar la composición de alcohol graso con uno o más óxidos de alquileno, preferiblemente óxido de etileno, para dar un alcoxilato monoinsaturado, seguido de sulfatación para dar un sulfato de alquilo de éter monoinsaturado. El proceso también puede comprender sulfonar o sulfitar el alcohol graso monoinsaturado para dar un sulfonato.

En un aspecto adicional, la invención proporciona una composición de sulfato. La composición comprende: (a) desde 40 hasta 60 % en peso de un sulfato de alcohol primario C<sub>10</sub> o C<sub>12</sub> monoinsaturado de acuerdo con el primer aspecto; y (b) desde 40 hasta 60 % en peso de un sulfato de alcohol primario C<sub>10</sub> o C<sub>12</sub> de hidroxialquilo secundario. Preferiblemente, la composición comprende 45 a 55 % en peso del sulfato de alcohol primario C<sub>10</sub> o C<sub>12</sub> monoinsaturado; y desde 45 hasta 55 % en peso del sulfato de alcohol primario C<sub>10</sub> o C<sub>12</sub> de hidroxialquilo secundario. La composición de sulfato puede comprender adicionalmente 0.1 a 20 % en peso, preferiblemente 0.5 a 15 % en peso, de productos sulfonados.

Aunque se sabe que la sulfatación y la sulfonación compiten cuando un alcohol graso insaturado es el material de partida, descubrimos sorprendentemente que ciertas condiciones de sulfatación, tales como la sulfatación de película descendente con trióxido de azufre, pueden proporcionar cantidades aproximadamente iguales de (a) un sulfato de alcohol primario graso monoinsaturado y (b) un sulfato de alcohol primario graso de hidroxialquilo secundario. Sin desear estar limitado a ninguna teoría en particular, consideramos que los productos pueden resultar de la formación de un sulfato de dialquilo intermedio. Tras la neutralización del ácido, el sulfato de dialquilo puede sufrir tanto la eliminación, para revertir al alcohol sulfato insaturado, como la hidrólisis para producir el sulfato de alcohol hidroxialquilo (véase esquema a continuación). La hidrólisis parece ser selectiva, proporcionando preferentemente el alcohol secundario y el sulfato de alcohol primario. En consecuencia, la mezcla de productos de la reacción de un alcohol monoinsaturado, particularmente uno que no está etoxilado, comprende normalmente aproximadamente 90 % de sulfatos, con cantidades aproximadamente iguales de sulfato de alcohol primario monoinsaturado y sulfato de alcohol hidroxialquilo secundario, y aproximadamente 10 % de productos sulfonados.

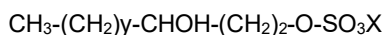


Por el contrario, cuando los alcoholes etoxilados se someten a sulfatación de película descendente con trióxido de azufre, predomina el sulfato de éter insaturado. Por ejemplo, un etoxilato de 1 mol de EO da aproximadamente un 65 % de sulfato de éter insaturado, y un etoxilato de 3 moles da aproximadamente un 90 % de sulfato de éter insaturado.

5 En una variante preferida, los dos componentes de la composición de sulfato derivan de un alcohol monoinsaturado C<sub>10</sub> o C<sub>12</sub>. Preferiblemente, el alcohol monoinsaturado se deriva de la metátesis. Una composición ejemplar es A12-99, a continuación.

10 Encontramos que la sulfatación de película descendente con trióxido de azufre tiende a alterar la geometría del doble enlace carbono-carbono. Por tanto, la mezcla de productos se aproxima con frecuencia a una mezcla termodinámicamente preferida de isómeros cis y trans, habitualmente aproximadamente 8: 2 trans/cis, incluso si la insaturación en el alcohol graso insaturado era predominante o exclusivamente cis o trans.

15 En variantes preferidas, el sulfato de alcohol primario graso de hidroalquilo secundario tiene la estructura:



en la que y = 0 a 10, z = 0 a 10, y+z = 10 o 12, X es un catión mono o divalente o un amonio o catión de amonio sustituido.

20 Las composiciones de sulfato se elaboran preferiblemente al sulfatar un alcohol graso monoinsaturado con trióxido de azufre en un reactor de película descendente, seguido de neutralización, de acuerdo con los métodos descritos anteriormente.

25 También descubrimos que la insaturación terminal no se retiene cuando se utiliza trióxido de azufre para elaborar sulfatos de alcohol monoinsaturados. En cambio, se produce la isomerización para dar productos insaturados más sustituidos. Por lo tanto, en un proceso, se elabora un sulfato de alcohol graso monoinsaturado internamente. Este proceso comprende hacer reaccionar un alcohol graso terminalmente monoinsaturado con trióxido de azufre en un reactor de película descendente, seguido de neutralización. Preferiblemente, el alcohol graso monoinsaturado se deriva de la metátesis.

30 También observamos isomerización posicional tras la sulfatación de alcoholes insaturados internamente. Nuevamente, sin desear estar limitado a ninguna teoría, esto puede ocurrir a través de la regeneración de olefina cuando un sulfato de dialquilo se elimina en la dirección "opuesta" (o lado de la cadena) a la que se había producido la adición. Por tanto, un sulfato de dialquilo 9-sustituido se podría eliminar para dar un producto insaturado 8-9, y un sulfato de dialquilo 10-sustituido se podría eliminar para un producto insaturado 10-11. No está claro si o no la olefina puede "cerrar" arriba y abajo completamente la cadena, pero nuestra observación de un sulfato de alquilo C<sub>12</sub> sustituido con 11-hidroxi sugiere un fenómeno de "ciclo" de adición/eliminación múltiple o que la olefina puede migrar antes de la adición de éster de ácido sulfúrico.

40 La invención proporciona composiciones que comprenden al menos un derivado de sulfato del primer aspecto o una composición de sulfato del segundo aspecto. La composición puede ser un sistema acuoso o proporcionarse en otras formas. Los derivados y composiciones de sulfato se pueden incorporar en diversas formulaciones y utilizar como surfactantes, emulsionantes, agentes para el tacto de la piel, formadores de película, modificadores reológicos, solventes, agentes de liberación, biocidas, potenciadores de biocidas, acondicionadores, dispersantes, hidrotropos o similares. Dichas formulaciones se pueden utilizar en aplicaciones de uso final que incluyen, entre otras: cuidado personal; productos de limpieza para el hogar, industriales e institucionales; aplicaciones en yacimientos petrolíferos; recuperación mejorada de petróleo; espumadores de yeso; revestimientos, adhesivos y selladores; y formulaciones agrícolas.

50 Por tanto, los derivados de sulfato y las composiciones de acuerdo con el primer o segundo aspecto se pueden utilizar en dichas aplicaciones de cuidado personal tales como jabones en barra, baños de burbujas, productos de limpieza líquidos, barras acondicionadoras, productos para el cuidado bucal, champús, jabones corporales, limpiadores faciales, jabones/lavados de manos, geles de ducha, toallitas, productos de limpieza para bebés, cremas/lociones, productos para el tratamiento del cabello, antitranspirantes y desodorantes.

55 Las aplicaciones de limpieza incluyen, entre otras, productos de limpieza para el hogar, desengrasantes, sanitizantes y desinfectantes, detergentes para ropa líquidos y en polvo, detergentes líquidos para trabajos pesados, detergentes líquidos para trabajos ligeros, limpiadores de superficies duros y suaves para el hogar, detergentes para lavaplatos, abrillantador, aditivos para lavandería, limpiadores de alfombras, tratamientos para manchas, suavizantes, suavizantes de telas líquidos y en láminas, limpiadores y desengrasantes industriales e institucionales, limpiadores de hornos, lavados de automóviles, limpiadores de transporte, limpiadores de desagües, limpiadores industriales, espumantes, antiespumantes, limpiadores institucionales, limpiadores de limpieza, limpiadores de vidrio, removedores de grafiti, limpiadores de concreto, limpiadores de partes de metal/máquinas y limpiadores de servicio de alimentos.

60 En aplicaciones de espumas especiales (extinción de incendios, yeso, hormigón, paneles de cemento), los derivados de sulfato y las composiciones de acuerdo con el primer o segundo aspecto funcionan como espumantes, agentes humectantes y agentes de control de espuma.

En pinturas y recubrimientos, los derivados y composiciones de sulfato de acuerdo con el primer o segundo aspecto se utilizan como solventes, agentes coalescentes o aditivos para la polimerización en emulsión.

En aplicaciones de yacimientos petrolíferos, los derivados de sulfato y las composiciones de acuerdo con el primer o segundo aspecto se pueden utilizar para el transporte, producción, estimulación de gas, recuperación mejorada de petróleo y como componentes de fluidos de perforación.

En aplicaciones agrícolas, los derivados de sulfato y las composiciones de acuerdo con el primer o segundo aspecto se utilizan como solventes, dispersantes, surfactantes, emulsionantes, agentes humectantes, inertes de formulación o adyuvantes.

Como se demuestra en los ejemplos siguientes, los derivados de sulfato y las composiciones de acuerdo con el primer o segundo aspecto son excepcionalmente útiles como dispersantes agrícolas, surfactantes para herbicidas solubles en agua, emulsionantes aniónicos para uso agrícola, limpiadores de superficies duras, agentes de control de espuma en aplicaciones de yeso y surfactantes primarios para limpiadores personales.

Los siguientes ejemplos simplemente ilustran la invención. El experto reconocerá muchas variaciones que están dentro del alcance de las reivindicaciones.

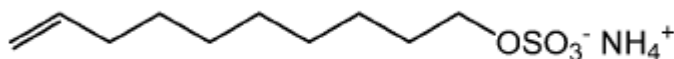
Reducción de 9-decenoato a 9-decen-1-ol de metilo (A10-1)



Generalmente se sigue el procedimiento de Micovic y Mihailovic (J. Org. Chem. 18 (1953) 1190). Por lo tanto, un matraz de 5 l equipado con un agitador mecánico, termopar, embudo de adición y entrada de nitrógeno se carga con tetrahidrofurano ("THF", 3 L). El matraz se sumerge en un baño de isopropanol/CO<sub>2</sub>. Se cargan gránulos de anhídrido de litio y aluminio (LAH) (133,8 g) en el matraz con agitación. Se carga 9-decenoato de metilo (250 g) en el embudo de adición y se diluye con THF hasta la capacidad máxima del embudo (500 ml). La solución de éster se agrega en forma de gotas a la suspensión de LAH a una tasa que mantiene la temperatura de reacción por debajo de 20 °C. El embudo se vuelve a llenar con éster puro (750 g; total de 1000 g) debido al gran volumen de la mezcla de reacción y continúa la adición. Tiempo total de adición del éster: 5 h. Una vez que se completa la adición, la temperatura de reacción es ~15 °C y se continúa agitando durante 30 min. El análisis de <sup>1</sup>H RMN muestra la conversión completa del éster en el alcohol deseado.

Se agrega lentamente agua desionizada (135 g) a través del embudo de adición mientras se mantiene la temperatura por debajo de 20 °C. La evolución de hidrógeno parece cesar después de agregar aproximadamente la mitad del agua. La viscosidad de la mezcla aumenta, pero permanece agitable. El matraz se retira del baño de enfriamiento y se agrega hidróxido de sodio acuoso (NaOH acuoso al 15 %, 135 g). Durante esta adición, la mezcla de reacción se espesa y rápidamente se convierte en una suspensión inamovible que debe romperse con una espátula. La adición de la solución de NaOH restante procede sin incidentes. Después de la adición de NaOH al 15 %, se agrega agua desionizada (3 x 135 g). La lechada se agita durante 20 min. y luego se deja reposar durante la noche a temperatura ambiente. La mezcla se filtra a través de un embudo Buchner y la torta de filtro se lava con THF adicional (2 X 500 ml) y luego acetona (2 X 500 ml). Los filtrados se combinan y concentran. El análisis de <sup>1</sup>H RMN del aceite restante revela un producto de alcohol limpio. El alcohol crudo se transfiere a un matraz de fondo redondo y se calienta a 50 °C. Se aplica lentamente vacío total para eliminar los volátiles de bajo punto de ebullición. El producto crudo restante luego se destila al vacío, recolectando el producto que hierve a 95-98 °C (97.5-100 °C de temperatura del recipiente). Rendimiento de A10-1: 834.7 g (98.3 %). Pureza (por análisis de GC): 99.7 %. Valor de hidroxilo: 355.5 mg de muestra DE KOH/g; VALOR de yodo: 162.2 g de I<sub>2</sub>/100 g de muestra. <sup>1</sup>H RMN (δ, CDCl<sub>3</sub>): 5.8 (CH<sub>2</sub> = CH-); 4.95 (CH<sub>2</sub> = CH-); 3.6 (-CH<sub>2</sub>-OH). El procedimiento se repite cuatro veces utilizando 1 kg de éster en cada reducción.

Sulfato de amonio alcohol C10, A10-2



Se carga una caldera de resina equipada con un agitador mecánico, termopar, controlador de temperatura, manta calefactora y entrada de nitrógeno con 9-decen-1-ol ("A10-1", 400 g), ácido sulfámico (256.0 g) y urea (3.94 g). La mezcla se calienta con fuerte agitación a 105 °C y se mantiene durante 6 h. El análisis de <sup>1</sup>H RMN del material tras enfriar indica una conversión de alcohol del 75 %. La masa sólida se transfiere a un matraz Erlenmeyer y se agrega cloroformo (2 L). Después de calentar a ebullición, el producto y el alcohol sin reaccionar se disuelven, mientras que el ácido sulfámico sin reaccionar y los sólidos de urea se sedimentan de la mezcla. La capa líquida superior turbia se decanta de los sólidos y se deja enfriar durante la noche para permitir que el producto se recrystalice. Los sólidos recrystalizados se aíslan mediante

filtración al vacío, se lavan con  $\text{CHCl}_3$  frío (1 l), se secan al aire y luego se secan al vacío hasta una masa constante. La mitad del producto se reserva para ser utilizada en la preparación de la muestra A10-3. Se realiza  $^1\text{H}$  RMN sobre sulfato de alquilamonio A10-2 por triplicado, dos veces en MeOD y una vez en  $\text{D}_2\text{O}$ , y la cantidad de alcohol no sulfatado con respecto a los activos se calcula a partir de los resultados. Activos aniónicos: 96.3 %; alcohol libre: 1.95 %; sulfatos inorgánicos: 0.38 %.  $^1\text{H}$  RMN ( $\delta$ ,  $\text{d}_4$ -MeOH): 5.8 ( $\text{CH}_2 = \text{CH}$ -); 4.9 ( $\text{CH}_2 = \text{CH}$ -); 3.95 ( $-\text{CH}_2\text{-OS(O)}_2\text{ONH}_4$ ).

Alcohol sulfato de sodio C10, A10-3



Se cargan en un matraz sulfato de alquilamonio A10-2 (230.5 g) y metanol (1 l) y la solución se calienta suavemente a 30 °C. Se agrega lentamente hidróxido de sodio (solución acuosa al 50 %, 72.8 g), manteniendo la temperatura por debajo de 35 °C y monitorizando el pH. El pH final es 10.5. La mezcla se concentra hasta obtener una pasta húmeda mediante evaporación rotatoria utilizando un baño de agua a 50 °C. El producto semisólido se transfiere luego a un plato y se seca completamente en un horno de vacío a 70 °C, mezclando ocasionalmente y rompiendo los sólidos, durante 4 h. El sulfato de alquilo de sodio, A10-3, se obtiene como un polvo blanco. Rendimiento: 227.5 g (97 %). Activos aniónicos: 97.4 %; alcohol libre ( $^1\text{H}$  RMN): 0.73 %; sulfatos inorgánicos: 0.36 %.  $^1\text{H}$  RMN: ( $\delta$ ,  $\text{d}_4$ -MeOH): 5.7 ( $\text{CH}_2 = \text{CH}$ -); 4.8 ( $\text{CH}_2 = \text{CH}$ -); 3.88 ( $-\text{CH}_2\text{-OS(O)}_2\text{ONa}$ ).

Reducción de 9-dodecenoato de metilo a 9-dodecen-1-ol (A12-1)



El procedimiento utilizado para preparar A10-1 generalmente se sigue utilizando THF (3 L), gránulos de hidruro de litio y aluminio (116 g) y 9-dodecenoato de metilo (1000 g en total).

Sigue el tratamiento final habitual, primero con agua desionizada (120 g), luego con hidróxido de sodio acuoso (NaOH acuoso al 15 %, 120 g). Después de la adición de NaOH al 15 %, se agrega agua desionizada (360 g). La lechada se agita durante 20 min. y luego se deja reposar durante la noche a temperatura ambiente. La mezcla se filtra a través de un embudo Buchner y la torta de filtro se lava con THF adicional (4 X 1 L). Los filtrados se combinan y concentran.

El procedimiento se repite cinco veces utilizando 1 kg de 9-dodecenoato de metilo para cada serie, y los productos alcohólicos brutos se combinan y destilan como se describió anteriormente para la preparación de A10-1. Rendimiento de A12-1: 4262.8 g (98.2 %). Pureza (por análisis GC): 99.4 %. Valor de hidroxilo: 302.8 mg de KOH/g de muestra; valor de yodo: 133.2 g de  $\text{I}_2$ /100 g de muestra.  $^1\text{H}$  RMN ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 5.4 ( $-\text{CH} = \text{CH}$ -); 3.6 ( $-\text{CH}_2\text{-OH}$ ); 0.9 ( $\text{CH}_3$ -).

Sulfato de amonio alcohol C12, A12-2



Se cargan 9-dodecen-1-ol ("A12-1", 395.8 g), ácido sulfámico (214.7 g) y urea (3.7 g) en una caldera de resina equipada como se describe para la preparación de A10-2. La mezcla se calienta lentamente a 105 °C y se agita con vigorosa agitación durante 7 h. La  $^1\text{H}$  RMN muestra una conversión del 75 % en sulfato. La masa resultante se rompe y se transfiere a un matraz Erlenmeyer. Se agregan aproximadamente 3 l de éter de petróleo y la mezcla se calienta con agitación para dar una solución lechosa. La porción líquida se decanta de las sales insolubles y esto da un precipitado al enfriar. La mezcla se filtra con un embudo Buchner y la torta de filtro se desprende en un matraz de vaso de precipitados Büchi a 40 °C para recuperar el producto de sulfato de alquilamonio, A12-2 (326.1 g). Pureza (por  $^1\text{H}$  RMN): 97 %. Se reserva una porción (163.9 g) para uso en la preparación de A12-3. Alcohol libre ( $^1\text{H}$  RMN): 2.12 % en peso.  $^1\text{H}$  RMN ( $\delta$ ,  $\text{d}_4$ -MeOH): 5.4 ( $-\text{CH} = \text{CH}$ -); 3.88 ( $-\text{CH}_2\text{-OS(O)}_2\text{ONH}_4$ ); 0.9 ( $\text{CH}_3$ -).

Sulfato de sodio alcohol C12, A12-3

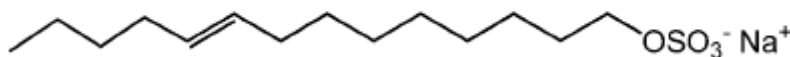


Se cargan sulfato de alquilamonio A12-2 (163.9 g) y metanol (1 l) en un matraz de fondo redondo equipado con agitación magnética y controlador de temperatura. La mezcla se calienta a 30 °C dando como resultado una solución turbia. Se agrega lentamente hidróxido de sodio (solución acuosa al 50 %, 46.6 g) con un burbujeo de nitrógeno para ayudar a eliminar el amoníaco. El pH permanece ~10 durante la adición de cáustico. A continuación, los contenidos se transfieren a un matraz de vaso de precipitados Büchi. El metanol, el agua y el amoníaco se desprenden a 40 °C y luego hasta 60 °C. Los sólidos se secan a alto vacío para dar el sulfato de alquilo sodio deseado, A12-3 (165.3 g). Pureza (por  $^1\text{H}$  RMN):

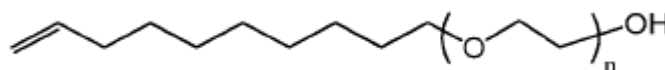


97 %; alcohol libre ( $^1\text{H}$  RMN): 2.14 % en peso.  $^1\text{H}$  RMN ( $\delta$ ,  $\text{d}_4\text{-MeOH}$ ): 5.4 ( $-\text{CH} = \text{CH}-$ ); 3.98 ( $-\text{CH}_2\text{-OS(O)}_2\text{ONa}$ ); 0.9 ( $\text{CH}_3$ ).

El procedimiento utilizado para preparar A12-3 se sigue generalmente comenzando con 9-tetradecen-1-ol para producir A14-2 (compuesto comparativo), un sulfato de sodio de alcohol C14:



Etoxilación de 9-Decen-1-ol para producir 1, 3, 5, 7 y 15 moles de etoxilatos de alcohol (A10-4, A10-7, A10-10, A10-13 y A10-16, respectivamente)



$n = 1, 3, 5, 7 \text{ o } 15$

Las etoxilaciones se realizan secuencialmente utilizando un reactor para preparar etoxilatos de alcohol insaturado a partir de 9-decen-1-ol que tienen, en promedio, 1, 3, 5, 7 o 15 unidades de oxietileno.

Se carga 9-decen-1-ol (3417.8 g) en un reactor de presión de 2.5 L. Se agrega KOH líquido (45 %, 45.0 g). El reactor se cierra herméticamente y se calienta a 75 °C bajo nitrógeno con agitación. A ~75 °C, se aplica vacío para eliminar el agua. Los contenidos se calientan adicionalmente a 105-115 °C a vacío total y se mantienen durante 4 h con un burbujeo de nitrógeno. Se libera vacío y una muestra extraída tiene un contenido de agua del 0.04 %.

La carga restante de alcohol catalizado y seco (3332.0 g) se calienta a 145 °C. El reactor se presuriza con nitrógeno y se ventila tres veces. Se introduce óxido de etileno (925 g, 1 mol por mol de iniciador) en el reactor a 145-160 °C. Después de la adición de EO, la mezcla digiere durante 1 h a 150-160 °C hasta que se equilibra la presión del reactor. La mezcla se enfría a 60 °C y se escurre parcialmente (se eliminan 1175.0 g) para proporcionar 1 mol de alcohol insaturado etoxilado, A10-4. Valor de hidroxilo: 281.3 mg de KOH/g; valor de yodo: 125.4 g de  $\text{I}_2/100$  g de muestra; polietilenglicol: 0.13 %.  $^1\text{H}$  RMN ( $\delta$ ,  $\text{d}_4\text{-MeOH}$ ): 5.8 ( $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ ); 4.9 ( $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ ); 3.65-3.45 ( $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ ).

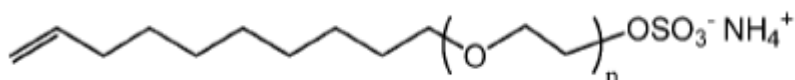
El contenido del reactor (3082.0 g) se vuelve a calentar a 150 °C y el reactor se ventila con nitrógeno como se describió anteriormente. Se agrega óxido de etileno (1340.0 g, 2 moles adicionales por mol de iniciador; 3 moles de EO por mol de 9-decen-1-ol cargado) a la carga a 145-160 °C. Después de digerir 1 h a 150-160 °C, la mezcla se enfría a 60 °C y se escurre parcialmente (se eliminan 1233.3 g) para recuperar los 3 moles de alcohol insaturado etoxilado, A10-7. Valor de hidroxilo: 194.2 mg de KOH/g; valor de yodo: 86.5 g de  $\text{I}_2/100$  g de muestra; polietilenglicol: 0.24 %.  $^1\text{H}$  RMN ( $\delta$ ,  $\text{d}_4\text{-MeOH}$ ): 5.8 ( $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ ); 4.9 ( $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ ); 3.65-3.45 ( $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ ).

El contenido del reactor (3188.7 g) se vuelve a calentar a 150 °C como se describió anteriormente. Se agrega óxido de etileno (970 g, 2 moles adicionales por mol de iniciador; 5 moles de EO por mol de 9-decen-1-ol cargado) a la carga a 145-160 °C. Después de digerir 1 h a 150-160 °C, la mezcla se enfría a 60 °C y se escurre parcialmente (se eliminan 1277.8 g) para recuperar los 5 moles de alcohol insaturado etoxilado, A10-10. Valor de hidroxilo: 146.5 mg de KOH/g; valor de yodo: 65.8 g de  $\text{I}_2/100$  g de muestra; polietilenglicol: 0.29%.  $^1\text{H}$  RMN ( $\delta$ ,  $\text{d}_4\text{-MeOH}$ ): 5.8 ( $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ ); 4.9 ( $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ ); 3.65-3.45 ( $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ ).

El contenido del reactor (2880.8 g) se vuelve a calentar a 150 °C como se describió anteriormente. Se agrega óxido de etileno (670 g, 2 moles adicionales por mol de iniciador; 7 moles de EO por mol de 9-decen-1-ol cargado) a la carga a 145-160 °C. Después de digerir 1 h a 150-160 °C, la mezcla se enfría a 60 °C y se escurre parcialmente (se eliminan 1301.1 g) para recuperar los 7 moles de alcohol insaturado etoxilado, A10-13. Valor de hidroxilo: 118.5 mg de KOH/g; valor de yodo: 53.0 g de  $\text{I}_2/100$  g de muestra; polietilenglicol: 0.27 %.  $^1\text{H}$  RMN ( $\delta$ ,  $\text{d}_4\text{-MeOH}$ ): 5.8 ( $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ ); 4.9 ( $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ ); 3.65-3.45 ( $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ ).

El contenido del reactor (2249.7 g) se vuelve a calentar a 150 °C. Se agrega óxido de etileno (1695 g, 8 moles adicionales por mol de iniciador; 15 moles de EO por mol de 9-decen-1-ol cargado) a 145-160 °C. Después de digerir 1 h a 150-160 °C, la mezcla se enfría a 60 °C y se escurre para proporcionar 15 moles de alcohol insaturado etoxilado, A10-16 (3944.8 g). Valor de hidroxilo: 67.8 mg de KOH/g; valor de yodo: 30.1 g de  $\text{I}_2/100$  g de muestra; polietilenglicol: 1.18 %.  $^1\text{H}$  RMN ( $\delta$ ,  $\text{d}_4\text{-MeOH}$ ): 5.8 ( $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ ); 4.9 ( $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ ); 3.65-3.45 ( $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ ).

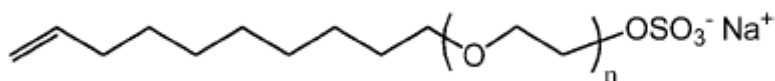
1 mol de alcohol C10 etoxilado, sulfato de amonio, A10-5



n = 1

Se cargan alcohol etoxilado A10-4 (360 g), ácido sulfámico (183.7 g) y urea (6.52 g) en un matraz de fondo redondo equipado con un agitador mecánico, termopar, entrada de nitrógeno y condensador. La mezcla se calienta a 100 °C con agitación vigorosa y se mantiene durante 4 h. <sup>1</sup>H RMN muestra una reacción completa. La mezcla se enfría a 60 °C y se diluye con cloroformo (800 ml). Se eliminan los sólidos no disueltos y el filtrado se concentra tanto como sea posible en un evaporador rotatorio. Los sólidos pastosos resultantes se transfieren a una fuente de horno y se secan en un horno de vacío a 60 °C durante 86 h. Rendimiento de sulfato de éter de amonio A10-5: 490 g.

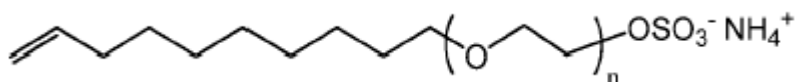
1 mol de alcohol C10 etoxilado, sulfato de sodio, A10-6



n = 1

Se carga sulfato de éter de amonio A10-5 (250 g, 0.84 mol) en un matraz de fondo redondo y se diluye con metanol (500 g). Se agrega lentamente metóxido de sodio (151.4 g de una solución al 30 % en peso en metanol, 0.84 mol de CH<sub>3</sub>ONa) y la solución se mezcla completamente. La mezcla de reacción se calienta a 40 °C y se mantiene durante 30 min. <sup>1</sup>H RMN indica una reacción completa. La mezcla se concentra a 40 °C, luego a 50 °C. El residuo se transfiere a una fuente de vidrio para hornear y se seca en un horno de vacío (8 h, 60 °C) para dar sulfato de éter de sodio A10-6 como un sólido de color tostado. Rendimiento: 240 g.

3 moles de alcohol C10 etoxilado, sulfato de amonio, A10-8



n = 3

Se carga alcohol etoxilado A10-7 (372 g, 1.29 mol) en un matraz de fondo redondo equipado con un agitador mecánico, termopar y entrada de nitrógeno. Se agrega ácido sulfámico (129 g, 1.33 mol, 1.03 equiv.) Al material agitado bajo nitrógeno. La mezcla se calienta a 105 °C con agitación vigorosa y el ácido sulfámico se disuelve lentamente durante la reacción. Después de 5 h a 105 °C, la mezcla se enfría a temperatura ambiente bajo nitrógeno. El producto, una pasta viscosa a temperatura ambiente, se muestra mediante <sup>1</sup>H RMN que es principalmente el sulfato de amonio deseado. El pH inicial de 3.3 (acuoso al 10 %) se ajusta a 7.38 utilizando NH<sub>4</sub>OH a 50 °C. Rendimiento de sulfato de éter de amonio A10-8: 497.2 g. Se reserva una porción (247.2 g) para la conversión en la sal de Na (A10-9). <sup>1</sup>H RMN (δ, d<sub>4</sub>-MeOH): 5.8 (CH<sub>2</sub>=CH-); 4.9 (CH<sub>2</sub>=CH-); 4.1 (-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OS(O)<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>).

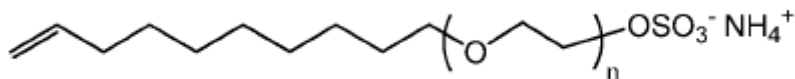
3 moles de alcohol C10 etoxilado, sulfato de sodio, A10-9



n = 3

Se diluye el sulfato de éter de amonio A10-8 (247.2 g) con metanol (~750 ml) y la mezcla se calienta a 35 °C. Se agrega en forma de gotas solución de hidróxido de sodio (51.5 g de NaOH acuoso al 50 %) durante ~1 hora. Cuando se completa la adición, la agitación continúa durante ~30 min y la mezcla se enfría a temperatura ambiente. Se elimina un fino precipitado blanco (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y el sólido se enjuaga con metanol adicional. El filtrado de color amarillo claro se concentra hasta secado en un evaporador rotatorio. La formación de espuma se vuelve problemática al final del desprendimiento y el secado se completa a alto vacío. El material se calienta con una pistola de calor para fundirlo/fluidizarlo parcialmente, y se aplica un vacío total para dar una pasta cerosa semifloculenta. Se seca una pequeña alícuota a alto vacío para el análisis de <sup>1</sup>H RMN, y su espectro es consistente con el producto deseado. El producto a granel, sulfato de éter sodio A10-9, se seca durante la noche al vacío total para dar una pasta cerosa (254.8 g).

5 moles de alcohol C10 etoxilado, sulfato de amonio, A10-11



n = 5

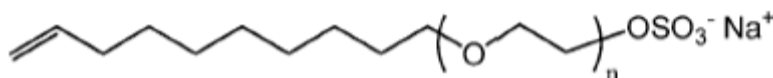
5

Se carga alcohol etoxilado A10-10 (120 g, 0.32 mol) en un matraz de fondo redondo equipado con un agitador mecánico, termopar y entrada de nitrógeno. Se agrega ácido sulfámico (32 g, 0.33 mol, 1.03 equiv.) Al material agitado bajo nitrógeno. La mezcla se calienta a 100 °C y se mantiene ~4 h con agitación vigorosa. El ácido sulfámico se disuelve lentamente durante la reacción. El análisis de <sup>1</sup>H RMN después de 4 h indica una reacción completa. La mezcla se enfría a 50 °C y el pH se ajusta con NH<sub>4</sub>OH mediante una pipeta. PH inicial (al 10 % ac.): 2.85; pH final: 7.5. Rendimiento de sulfato de éter de amonio A10-11: 148.7 g. Alcohol libre (<sup>1</sup>H RMN): 1.6 % en peso. <sup>1</sup>H RMN (δ, d<sub>4</sub>-MeOH): 5.8 (CH<sub>2</sub> = CH-); 4.9 (CH<sub>2</sub> = CH-); 4.1 (-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OS(O)<sub>2</sub>ONH<sub>4</sub>).

10

5 moles de alcohol C10 etoxilado, sulfato de sodio, A10-12

15



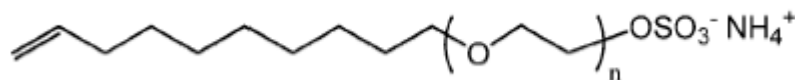
n = 5

20

Se diluye el sulfato de éter de amonio A10-11 (338.1 g) con metanol (1500 ml) en un matraz de fondo redondo y la mezcla se calienta a 35 °C. Se agrega lentamente con agitación hidróxido de sodio (56.9 g de NaOH acuoso al 50 %). Cuando se completa la adición, se elimina un fino precipitado blanco (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y el sólido se enjuaga con metanol adicional. El filtrado se concentra para dar sulfato de éter de sodio A10-12. Alcohol libre: 1.42 %. <sup>1</sup>H RMN (δ, d<sub>4</sub>-MeOH): 5.8 (CH<sub>2</sub> = CH-); 4.9 (CH<sub>2</sub> = CH-); 4.1 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OS(O)<sub>2</sub>ONa).

25

7 moles de alcohol C10 etoxilado, sulfato de amonio, A10-14



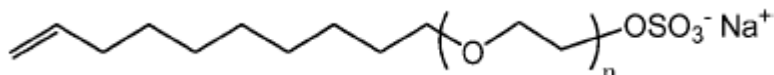
30

n = 7

Se carga alcohol etoxilado A10-13 (412 g, 0.89 mol) en un matraz de fondo redondo equipado con un agitador mecánico, termopar y entrada de nitrógeno. Se agrega ácido sulfámico (88.7 g, 0.91 mol, 1.03 equiv.) Al material agitado bajo nitrógeno. La mezcla se calienta a 105 °C y se mantiene a -3 h, y el ácido sulfámico se disuelve lentamente durante la reacción. Después de 3 h a 105 °C, la mezcla se enfría a temperatura ambiente bajo nitrógeno. El líquido viscoso se vuelve a calentar a 50 °C para ajustar el pH utilizando NH<sub>4</sub>OH acuoso. PH inicial: 3.3 (acuoso al 10 %); pH final: 7.6. Rendimiento de sulfato de éter de amonio A10-14: 500.7 g. La mitad de este producto se convierte en la correspondiente sal de Na (A10-15). Alcohol libre (por <sup>1</sup>H RMN): no detectado. <sup>1</sup>H RMN (δ, CDCl<sub>3</sub>): 5.8 (CH<sub>2</sub> = CH-); 4.9 (CH<sub>2</sub> = CH-); 4.2 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OS(O)<sub>2</sub>ONH<sub>4</sub>).

40

7 moles de alcohol C10 etoxilado, sulfato de sodio, A10-15



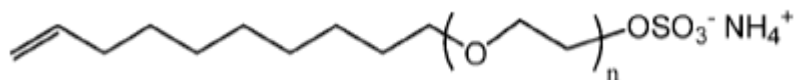
45

n = 7

Se diluye el sulfato de éter de amonio A10-14 (250.7 g) con metanol (~750 ml) y la mezcla se calienta a 35 °C. Se agrega en forma de gotas hidróxido de sodio (37 g de NaOH acuoso al 50 %) durante ~1 hora. Cuando se completa la adición, la agitación continúa durante ~30 min y luego la mezcla se enfría a temperatura ambiente. Se elimina un precipitado blanco fino (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) mediante filtración y el sólido se enjuaga con metanol adicional. El filtrado de color amarillo claro se concentra en un evaporador rotatorio. La formación de espuma se vuelve problemática y el secado se completa a alto vacío. El material se calienta con una pistola de calor para fluidizarlo parcialmente y se aplica vacío total hasta que cesa la evolución de volátiles. Se seca una pequeña alícuota a alto vacío para el análisis de <sup>1</sup>H RMN y se obtiene un espectro consistente con el producto deseado. El alcohol seco sulfato de sodio, A10-15, es un jarabe espeso a temperatura ambiente. Rendimiento: 247.8 g. Alcohol libre (por <sup>1</sup>H RMN): no detectado. <sup>1</sup>H RMN (δ, CDCl<sub>3</sub>): 5.7 (CH<sub>2</sub> = CH-); 4.9 (CH<sub>2</sub> = CH-); 4.1 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OS(O)<sub>2</sub>ONa).

55

15 moles de alcohol C10 etoxilado, sulfato de amonio, A10-17



n = 15

5

Se carga una caldera equipada con un agitador mecánico, termopar, controlador de temperatura, manta calefactora, entrada de nitrógeno y condensador con alcohol etoxilado fundido A10-16 (445.8 g) y ácido sulfámico (53.9 g). La mezcla se calienta con fuerte agitación a 105 °C y se mantiene durante 2 h. El análisis de <sup>1</sup>H RMN indica una reacción completa. La mezcla se enfría a 60 °C y el pH se ajusta a neutro con hidróxido de amonio (solución acuosa al 10 %). Rendimiento de sulfato de éter de amonio A10-17: 488 g. Alcohol libre (por <sup>1</sup>H RMN): no detectado. <sup>1</sup>H RMN (δ, d<sub>4</sub>-MeOH): 5.8 (CH<sub>2</sub> = CH-); 5.0 (CH<sub>2</sub> = CH-); 4.1 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OS(O)<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>).

10

15 moles de alcohol C10 etoxilado, sulfato de sodio, A10-18



15

n = 15

Se cargan sulfato de éter de amonio A10-17 (237 g) y metanol (1.5 L) en un matraz de fondo redondo. La solución se calienta a 35 °C y se agrega en forma de gotas hidróxido de sodio (20.5 g de NaOH acuoso al 50 %). Una vez completada la adición, el material se concentra en un rotavapor, luego se seca al vacío durante 4 h. Rendimiento de alcohol sulfato de sodio A10-18: 231 g. Alcohol libre (por <sup>1</sup>H RMN): no detectado. <sup>1</sup>H RMN (δ, d<sub>4</sub>-MeOH): 5.8 (CH<sub>2</sub> = CH-); 4.9 (CH<sub>2</sub> = CH-); 4.1 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OS(O)<sub>2</sub>ONa).

20

Etoxicación de 9-Dodecen-1-ol para producir 1, 3, 5, 7 y 15 moles de etoxilatos de alcohol (A12-4, A12-7, A12-10, A12-13 y A12-16, respectivamente)

25



30

n = 1, 3, 5, 7 o 15

Las etoxicaciones se realizan secuencialmente utilizando un reactor para preparar etoxilatos de alcohol insaturado a partir de 9-dodecen-1-ol que tienen, en promedio, 1, 3, 5, 7 o 15 unidades de oxietileno.

Generalmente se sigue el procedimiento utilizado para elaborar los productos correspondientes a partir de 9-decen-1-ol. Por tanto, se carga 9-dodecen-1-ol (3682.6 g) en un reactor de presión de 2.5 L. Se agrega KOH líquido (45 %, 34.0 g). El reactor se sella y se calienta a 100 °C bajo nitrógeno con agitación. A ~100 °C, se aplica vacío para eliminar el agua. El contenido se calienta adicionalmente a 115 °C a vacío total y se mantiene durante 3 h con un burbujeo de nitrógeno. Se libera vacío y una muestra extraída tiene un contenido de agua del 0.03 %.

40

La carga de alcohol catalizado seco restante (3584.5 g) se calienta a 145 °C. El reactor se presuriza con nitrógeno y se ventila tres veces. Se introduce óxido de etileno (850 g, 1 mol por mol de iniciador) en el reactor a 145-160 °C. Después de la adición de EO, la mezcla digiere durante 1 h a 150-160 °C hasta que se equilibra la presión del reactor. La mezcla se enfría a 60 °C y se escurre parcialmente (se eliminan 1167.0 g) para proporcionar 1 mol de alcohol insaturado etoxilado, A12-4. Valor de hidroxilo: 246.4 mg de KOH/g; valor de yodo: 106.8 g de I<sub>2</sub>/100 g de muestra; polietilenglicol: 0.26 %. <sup>1</sup>H RMN (δ, CDCl<sub>3</sub>): 5.3 (-CH = CH-); 3.7-3.4 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 0.9 (CH<sub>3</sub>-).

45

El contenido del reactor (3267.8 g) se vuelve a calentar a 150 °C y el reactor se ventila con nitrógeno como se describió anteriormente. Se agrega óxido de etileno (1250 g, 2 moles adicionales por mol de iniciador; 3 moles de EO por mol de 9-dodecen-1-ol cargado) a la carga a 145-160 °C. Después de digerir 1 h a 150-160 °C, la mezcla se enfría a 60 °C y se escurre parcialmente (se eliminan 1219.8 g) para recuperar los 3 moles de alcohol insaturado etoxilado, A12-7. Valor de hidroxilo: 177.4 mg de KOH/g; valor de yodo: 76.8 g de I<sub>2</sub>/100 g de muestra; polietilenglicol: 0.57 %. <sup>1</sup>H RMN (δ, CDCl<sub>3</sub>): 5.3 (-CH = CH-); 3.7-3.4 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 0.9 (CH<sub>3</sub>-).

50

El contenido del reactor (3298.0 g) se vuelve a calentar a 150 °C como se describió anteriormente. Se agrega óxido de etileno (915 g, 2 moles adicionales por mol de iniciador; 5 moles de EO por mol de 9-dodecen-1-ol cargado) a la carga a 145-160 °C. Después de digerir 1 h a 150-160 °C, la mezcla se enfría a 60 °C y se escurre parcialmente (se eliminan 1170.9 g) para recuperar los 5 moles de alcohol insaturado etoxilado, A12-10. Valor de hidroxilo: 137.4 mg de KOH/g; valor de yodo: 59.7 g de I<sub>2</sub>/100 g de muestra; polietilenglicol: 0.42 %. <sup>1</sup>H RMN (δ, d<sub>4</sub>-MeOH): 5.4 (-CH = CH-); 3.7-3.4 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 0.95 (CH<sub>3</sub>-).

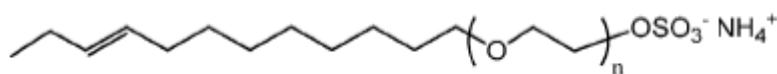
55

60

El contenido del reactor (3042.1 g) se vuelve a calentar a 150 °C como se describió anteriormente. Se agrega óxido de etileno (660 g, 2 moles adicionales por mol de iniciador; 7 moles de EO por mol de 9-dodecen-1-ol cargado) a la carga a 145-160 °C. Después de digerir 1 h a 150-160 °C, la mezcla se enfría a 60 °C y se escurre parcialmente (se eliminan 1547.0 g) para recuperar los 7 moles de alcohol insaturado etoxilado, A12-13. Valor de hidroxilo: 112.5 mg de KOH/g; valor de yodo: 48.5 g de I<sub>2</sub>/100 g de muestra; polietilenglicol: 0.44 %. <sup>1</sup>H RMN (δ, d<sub>4</sub>-MeOH): 5.4 (-CH = CH-); 3.7-3.4 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 0.95 (CH<sub>3</sub>-).

El contenido del reactor (2155.1 g) se vuelve a calentar a 150 °C. Se agrega óxido de etileno (1535 g, 8 moles adicionales por mol de iniciador; 15 moles de EO por mol de 9-dodecen-1-ol cargado) a 145-160 °C. Después de digerir 1 h a 150-160 °C, la mezcla se enfría a 60 °C y se escurre para proporcionar 15 moles de alcohol insaturado etoxilado, A12-16 (3680.5 g). Valor de hidroxilo: 63.3 mg de KOH/g; valor de yodo: 27.7 g de I<sub>2</sub>/100 g de muestra; polietilenglicol: 1.2 %. <sup>1</sup>H RMN (δ, d<sub>4</sub>-MeOH): 5.4 (-CH = CH-); 3.7-3.4 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 0.95 (CH<sub>3</sub>-).

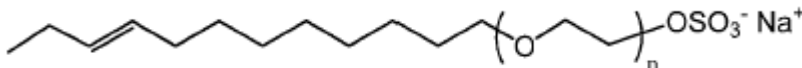
1 mol de alcohol C12 etoxilado, sulfato de amonio, A12-5



n = 1

Se cargan alcohol etoxilado A12-4 (360 g), ácido sulfámico (183.7 g), urea (6.5 g) y dioxano (700 ml) en un matraz y se calientan lentamente a 105 °C. Después de 4 h, el análisis de <sup>1</sup>H RMN muestra una reacción completa. La mezcla se diluye con cloroformo (500 ml), se filtra por gravedad utilizando un embudo Buchner y dos papeles de filtro Whatman de 15 cm, luego se filtra al vacío para eliminar la urea y el ácido sulfámico insoluble. El filtrado se concentra tanto como sea posible en un evaporador rotatorio (1 h, 60 °C). A continuación, el producto se transfiere a una fuente de horno y se seca hasta obtener una masa constante en un horno de vacío a 70 °C para dar sulfato de éter de amonio A12-5 como un gel viscoso. Aceite libre: 0.94 %. <sup>1</sup>H RMN (δ, d<sub>4</sub>-MeOH): 5.4 (-CH = CH-); 4.1 (-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OS(O)<sub>2</sub>ONH<sub>4</sub>); 0.9 (CH<sub>3</sub>-).

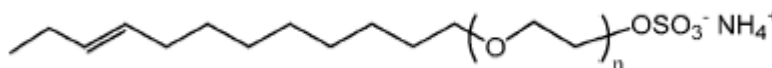
1 mol de alcohol C12 etoxilado, sulfato de sodio, A12-6



n = 1

Se carga el sulfato de éter de amonio A12-5 (250 g) en un matraz de fondo redondo y se diluye con metanol (500 g). Se agrega lentamente una cantidad equimolar de hidróxido de sodio (61.5 g de NaOH acuoso al 50 %). La solución se concentra en un evaporador rotatorio a 40 °C, luego a 50 °C durante 2 h. El compuesto de sulfato de sodio forma espuma durante la concentración, por lo que se transfiere a una bandeja para hornear y se seca en un horno de vacío (50 °C, 2.7 kPa (20 mm Hg)) durante 4 h. El sulfato de éter de sodio, A12-6, es un sólido ceroso. Aceite libre: 0.82 %. <sup>1</sup>H RMN (δ, d<sub>4</sub>-MeOH): 5.4 (-CH = CH-); 4.1 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OS(O)<sub>2</sub>ONa); 0.9 (CH<sub>3</sub>-).

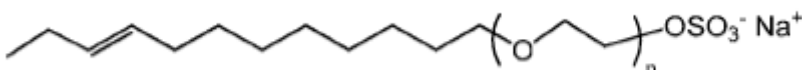
3 moles de alcohol C12 etoxilado, sulfato de amonio, A12-8



n = 3

Se carga alcohol etoxilado A12-7 (406.1 g, 1.28 mol) en un matraz de fondo redondo equipado con un agitador mecánico, termopar y entrada de nitrógeno. Se agrega ácido sulfámico (103.3 g, 1.32 mol, 1.03 equiv.) Al material agitado bajo nitrógeno. La mezcla se calienta a 105 °C con agitación vigorosa y el ácido sulfámico se disuelve lentamente durante la reacción. Después de 8 h a 105 °C, <sup>1</sup>H RMN muestra que la reacción está completa en un 98 %. El pH se ajusta a 7.6 utilizando NH<sub>4</sub>OH. Rendimiento de sulfato de éter de amonio A12-8: 517.2 g. % De aceite libre (por <sup>1</sup>H RMN): 5.6 %. <sup>1</sup>H RMN (δ, d<sub>4</sub>-MeOH): 5.4 (-CH = CH-); 4.1 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OS(O)<sub>2</sub>ONH<sub>4</sub>); 0.9 (CH<sub>3</sub>-).

3 moles de alcohol C12 etoxilado, sulfato de sodio, A12-9



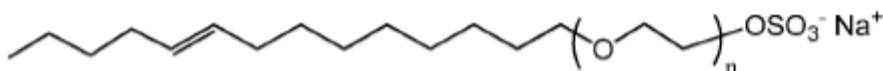
n = 3

5 Se carga alcohol etoxilado A12-7 (155 g) en un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con un agitador mecánico, un termopar y una entrada de nitrógeno. Se agrega ácido sulfámico (49 g) al material agitado bajo nitrógeno. La mezcla se calienta a 105 °C y se mantiene durante 4 h. El ácido sulfámico se disuelve lentamente durante la reacción.

10 La mezcla de reacción se diluye con metanol (~450 ml) y se agrega una solución de hidróxido de sodio (40 g de NaOH acuoso al 50 %) en forma de gotas durante 30 minutos. Cuando se completa la adición, la agitación continúa durante ~15 min y luego la mezcla se enfría a temperatura ambiente. Se filtra un fino precipitado blanco (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y el sólido se enjuaga con metanol adicional. El filtrado de color amarillo claro se concentra hasta secado en un evaporador rotatorio. La formación de espuma se vuelve problemática al final del desprendimiento y el secado se completa a alto vacío. El material se calienta con una pistola de calor para derretirlo parcialmente y se aplica un vacío total para obtener una pasta cerosa semifloculenta. Se seca una pequeña alícuota a alto vacío para el análisis de <sup>1</sup>H RMN, y su espectro es consistente con el producto deseado. El producto a granel, sulfato de éter sodio A12-9, se seca durante la noche a vacío total.

3 moles de alcohol C14 etoxilado, sulfato de sodio, A14-7 (compuesto comparativo)

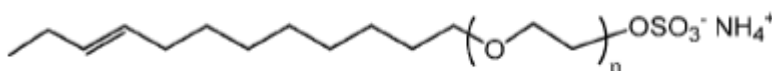
20 El procedimiento utilizado para elaborar A12-9 se sigue generalmente comenzando con 9-tetradecen-1-ol para producir A14-7, un sulfato de sodio de alcohol C14 etoxilado (3 EO):



n = 3

25

5 moles de alcohol C12 etoxilado, sulfato de amonio, A12-11



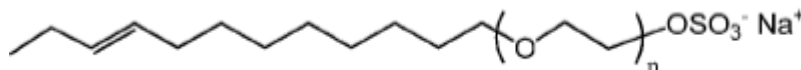
30

n = 5

35 Se carga alcohol etoxilado A12-10 (402 g, 0.99 mol) en un matraz de fondo redondo equipado con un agitador mecánico, termopar y entrada de nitrógeno. Se agrega ácido sulfámico (99.4 g, 1.02 mol, 1.03 equiv.) Al material agitado bajo nitrógeno. La mezcla se calienta a 105 °C y se mantiene ~3 h con agitación vigorosa y el ácido sulfámico se disuelve lentamente durante la reacción. El análisis de <sup>1</sup>H RMN después de 3 h indica una reacción completa. Se continúa agitando a 105 °C durante 0.5 h. La mezcla se enfría a 50 °C y el pH se ajusta con NH<sub>4</sub>OH mediante una pipeta. PH inicial (al 10 % ac.): 2.9; pH final: 7.1. Rendimiento de éter NH<sub>4</sub> sulfato A12-11: 498.1 g. Alcohol libre (<sup>1</sup>H RMN): no detectado. <sup>1</sup>H RMN (δ, CDCl<sub>3</sub>): 5.4 (-CH = CH-); 4.15 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OS(O)<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>); 0.9 (CH<sub>3</sub>-).

40

5 moles de alcohol C12 etoxilado, sulfato de sodio, A12-12

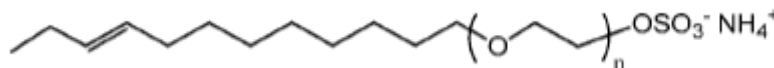


n = 5

45

50 Se diluye el sulfato de éter de amonio A12-11 (247.8 g) con metanol (750 ml) en un matraz de fondo redondo y la mezcla se calienta a 35 °C. Se agrega hidróxido de sodio (40 g de NaOH acuoso al 50 %) durante 1 h con agitación. Cuando se completa la adición, la agitación continúa durante 30 min y la mezcla se enfría a temperatura ambiente. Se elimina un precipitado blanco fino (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y el sólido se enjuaga con metanol adicional. El filtrado se concentra en un evaporador rotatorio a 50 °C seguido de secado a alto vacío. El análisis de <sup>1</sup>H RMN de una muestra es consistente con el producto deseado, sulfato de éter de sodio A12-12, que es un gel viscoso a temperatura ambiente. Rendimiento: 260.5 g. Alcohol libre (por <sup>1</sup>H RMN): 0.4 %. <sup>1</sup>H RMN (δ, CDCl<sub>3</sub>): 5.35 (-CH = CH-); 4.1 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OS(O)<sub>2</sub>ONa); 0.9 (CH<sub>3</sub>-).

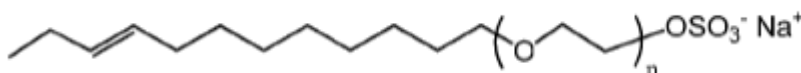
55 7 moles de alcohol C12 etoxilado, sulfato de amonio, A12-14



n = 7

Se carga alcohol etoxilado A12-13 (416 g, 0.84 mol) en un matraz de fondo redondo equipado con un agitador mecánico, termopar y entrada de nitrógeno. Se agrega ácido sulfámico (84.4 g, 0.87 mol, 1.03 equiv.) Al material agitado bajo nitrógeno. La mezcla se calienta a 105 °C y se mantiene ~3 h, y el ácido sulfámico se disuelve lentamente durante la reacción. Después de 3 h a 105 °C, la mezcla se enfría a temperatura ambiente bajo nitrógeno. La mezcla se vuelve a calentar a 80 °C y el análisis de <sup>1</sup>H RMN confirma una reacción completa. El líquido viscoso se enfría a 50 °C para ajustar el pH utilizando NH<sub>4</sub>OH acuoso. PH inicial: 3.4 (acuoso al 10 %); pH final: 7.3. Rendimiento de sulfato de éter de amonio A12-14: 495.4 g. Alcohol libre (por <sup>1</sup>H RMN): no detectado. <sup>1</sup>H RMN (δ, CDCl<sub>3</sub>): 5.3 (-CH = CH-); 4.15 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OS(O)<sub>2</sub>ONH<sub>4</sub>); 0.9 (CH<sub>3</sub>-).

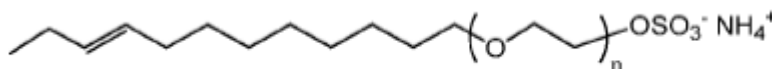
7 moles de alcohol C12 etoxilado, sulfato de sodio, A12-15



n = 7

Se diluye el sulfato de éter de amonio A12-14 (247.8 g) con metanol (-750 ml) y la mezcla se calienta a 35 °C. Se agrega en forma de gotas hidróxido de sodio (33.6 g de NaOH acuoso al 50 %) durante ~1 hora. Cuando se completa la adición, la agitación continúa durante -30 min y luego la mezcla se enfría a temperatura ambiente. Se elimina un precipitado blanco fino (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) mediante filtración y el sólido se enjuaga con metanol adicional. El filtrado de color amarillo claro se concentra en un evaporador rotatorio a 60 °C, seguido de la finalización del secado a alto vacío. Una pequeña muestra se seca a alto vacío para el análisis de <sup>1</sup>H RMN y da un espectro consistente con el producto deseado. El sulfato de sodio alcohol seco, A12-15, es un líquido viscoso a temperatura ambiente. Rendimiento: 249 g. Alcohol libre (por <sup>1</sup>H RMN): 0.4 %. <sup>1</sup>H RMN (δ, CDCl<sub>3</sub>): 5.3 (-CH = CH-); 4.15 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OS(O)<sub>2</sub>ONa); 0.9 (CH<sub>3</sub>-).

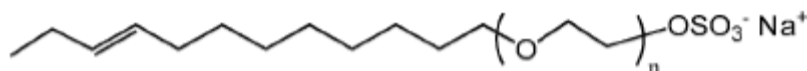
15 moles de alcohol C12 etoxilado, sulfato de amonio, A12-17



n = 15

Se carga un matraz equipado con agitador mecánico, termopar y entrada de nitrógeno con alcohol etoxilado A12-16 (450.2 g) y ácido sulfámico (53.3 g, 0.55 mol, 1.03 equiv.). La mezcla se calienta con fuerte agitación a 105 °C y se mantiene durante 3 h. El análisis de <sup>1</sup>H RMN indica una reacción completa. La mezcla se enfría a 60 °C y el pH se ajusta a neutro con hidróxido de amonio (solución acuosa al 10 %). Rendimiento de sulfato de éter de amonio A12-17: 503.5 g. Alcohol libre (por <sup>1</sup>H RMN): no detectado. <sup>1</sup>H RMN (δ, d<sub>4</sub>-MeOH): 5.4 (-CH = CH-); 4.1 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OS(O)<sub>2</sub>ONH<sub>4</sub>); 0.95 (CH<sub>3</sub>-).

15 moles de alcohol C12 etoxilado, sulfato de sodio, A12-18



n = 15

Se cargan sulfato de éter de amonio A12-17 (247.8 g) y metanol (500 ml) en un matraz de fondo redondo. La solución se calienta a 30 °C y se agrega en forma de gotas hidróxido de sodio (21.4 g de NaOH acuoso al 50 %). Una vez completada la adición, el material se transfiere a un matraz Büchi y se concentra en un evaporador rotatorio (40 °C a 60 °C), luego se seca al vacío durante 4 h. Rendimiento de sulfato de éter de sodio A12-18: 230.3 g. Alcohol libre (por <sup>1</sup>H RMN): no detectado. <sup>1</sup>H RMN (δ, d<sub>4</sub>-MeOH): 5.8 (CH<sub>2</sub> = CH-); 4.9 (CH<sub>2</sub> = CH-); 4.1 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OS(O)<sub>2</sub>ONa).

Sulfatación de película descendente de alcohol insaturado C12: preparación de A12-99

En un reactor de tanda mantenido a 40 °C bajo un flujo de nitrógeno (5 L/min), se agrega 9-dodecen-1-ol ("A12-1", 41.38 g, 0.225 mol). Se evapora trióxido de azufre (21.54 g, 0.269 mol) durante 45 min. mediante un recipiente de desgasificación a 140 °C y se burbujea a través del reactor utilizando la corriente de nitrógeno. La tasa de adición de SO<sub>3</sub> se ajusta para mantener la temperatura de reacción a o por debajo de 50 °C. Al final de la adición, la mezcla de reacción se mantiene durante 5 min más. para obtener un ácido oscuro y viscoso. Luego se agrega una porción (50.1 g) de este ácido a una solución agitada de agua (131.6 g) y NaOH acuoso al 50 % (18.2 g), y luego la solución resultante se mantiene a 70 °C durante 1 h.

El análisis de la composición resultante, A12-99, revela: sulfato de alcohol primario insaturado al 45 %; Sulfato de alcohol primario de hidroxialquilo secundario al 40 %; sulfonatos al 12 %. Por el contrario, la preparación de A12-3 a partir de 9-dodecen-1-ol da casi todo el sulfato de alcohol primario insaturado.

Sulfatación de película descendente de etoxilato de alcohol insaturado C12: preparación de A12-20

El procedimiento utilizado para elaborar A12-99 se sigue generalmente utilizando un etoxilato de alcohol C12 (2.2 EO) en lugar de 9-dodecen-1-ol. El análisis de la composición resultante, A12-20, revela: sulfato de etoxilato de alcohol insaturado al 88 %, sulfato de etoxilato de alcohol hidroxialquílico secundario al 3 %; sulfonatos al 5 %.

Cribado de dispersantes agrícolas:

El potencial de una composición para uso como dispersante agrícola se evalúa por su rendimiento con cinco ingredientes activos pesticidas típicos: atrazina, clorotalonil, diurón, imidacloprid y tebuconazol. El rendimiento de cada muestra de dispersante se evalúa en comparación con cinco dispersantes Stepsperse® estándar: DF-100, DF-200, DF-400, DF-500 y DF-600 (todos los productos de Stepan Company), y cada uno se prueba con un agente humectante aniónico.

Se prepara una muestra de cribado como se muestra a continuación para cada activo. Los agentes humectantes, arcillas y varios aditivos se incluyen o excluyen del proceso de cribado según sea necesario. El porcentaje en peso de pesticida ("material técnico") en la formulación depende del nivel activo deseado del producto final. El nivel activo elegido es similar a otros productos del mercado. Si se trata de un ingrediente activo nuevo, se utiliza el nivel activo más alto.

Las muestras se evalúan en aguas de dureza variable, en este caso 342 ppm y 1000 ppm. Las evaluaciones iniciales se realizan a temperatura ambiente. Se pueden evaluar otras temperaturas según se desee. El agua de 342 ppm se elabora al disolver cloruro de calcio anhidro (0.304 g) y cloruro de magnesio hexahidratado (0.139 g) en agua desionizada y diluyendo a 1 L. El agua de 1000 ppm se elabora de manera similar utilizando 0.89 g de cloruro de calcio y 0.40 g de cloruro de magnesio hexahidratado.

Se mezclan material técnico (60-92.5 % en peso), agente humectante (0.5-1.0 % en peso cuando se utiliza), sílice (0.5-1.0 % en peso) y arcilla (resto) en un recipiente adecuado. La mezcla se muele hasta un tamaño de partícula de al menos ad (90) de <20 µ utilizando molinos de martillo y aire/chorro según sea necesario. Se agrega el dispersante de prueba (0.1 g) al agua de prueba (50 ml) en un vaso de precipitados y se agita 1-2 min. Se agrega polvo molido que contiene el material técnico (1.0 g) a la solución dispersante y se agita hasta que todo el polvo esté húmedo (2-5 min.). La mezcla se transfiere a un cilindro de 100 ml utilizando agua de prueba adicional para enjuagar el vaso de precipitados y luego se diluye a volumen. El cilindro se tapa y se invierte diez veces, luego se deja reposar. La inspección visual se realiza en t = 0.5, 1.0, 2.0 y 24 horas, y se registra la cantidad de sedimento observado (en ml). Traza de sedimento = "Tr"; flocado también se abrevia como "Fl". (véanse las Tablas 2A, 2B y 2C).

Los resultados generales frente a los controles se resumen en la Tabla 1; quince muestras funcionan al menos tan bien como los controles; una (A12-5) es superior. Los detalles de las pruebas individuales se informan en las Tablas 2A, 2B y 2C.

Tabla 1. Desempeño como dispersante agrícola				
Muestra	Calificación		Muestra	Calificación
A10-5	buena		A10-17	buena
A10-6	buena		A10-18	buena
A10-8	buena		A12-5	superior
A10-9	buena		A12-8	buena
A10-11	buena		A12-9	buena
A10-12	buena		A12-11	buena
A10-14	buena		A12-12	buena
A10-15	buena		A12-14	buena
Control	buena			

Tabla 2A. Prueba de dispersantes agrícolas- agente humectante aniónico incluido							
La sedimentación resulta en 1 h; 24 h (ml)							
	agua de prueba, ppm	DF-200	DF-500	A10-5	A10-6	A10-8	A10-9



Diurón	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
Imidacloprid	342	Tr; 1-1.5	Tr; 1.5-2	flocado	flocado	4.75-5.0; Fl.	2.75-3.0; Fl.
	1000	Tr; 2	1-1.5; 3	flocado	flocado	4.5-4.75; Fl.	3.5-3.75; Fl.
Tebuconazol	342	0; 1	Tr; 1	flocado	flocado	flocado	flocado
	1000	0.5-1; 3.5-4	12; 5	flocado	flocado	flocado	flocado
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
Calificaciones		control	control	buena	buena	buena	buena

Tabla 2B. Prueba de dispersantes agrícolas- agente humectante aniónico incluido

La sedimentación resulta en 1 h; 24 h (ml)

	agua de prueba, ppm	A10-11	A10-12	A10-14	A10-15	A10-17	A10-18
Diurón	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	342	flocado	2.0-2.25; Fl.	4.0-4.25; Fl.	flocado	flocado	flocado
	1000	flocado	2; Fl.	3.75; Fl.	flocado	flocado	flocado
Tebuconazol	342	flocado	flocado	flocado	flocado	flocado	flocado
	1000	flocado	flocado	flocado	flocado	flocado	flocado
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	Tr-0.25; 0.75-1.0	0.25-0.5; 1.0-1.25	0.25; 1.5
Calificaciones		buena	buena	buena	buena	buena	buena

Tabla 2C. Prueba de dispersantes agrícolas- agente humectante aniónico incluido

La sedimentación resulta en 1 h; 24 h (ml)

	agua de prueba, ppm	A12-5	A12-8	A12-9	A12-11	A12-12	A12-14
Diurón	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.	flocado	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
Imidacloprid	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	flocado	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	flocado	flocado	flocado	flocado	flocado
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
Calificaciones		superior	buena	buena	buena	buena	buena

#### Prueba de formulación de herbicidas solubles en agua

- 5 Los candidatos a surfactantes para aplicaciones de herbicidas solubles en agua se examinan como un reemplazo para la porción de mezcla aniónica, no iónica o aniónica/no iónica y se comparan con un adyuvante estándar industrial conocido para uso en paraquat, una formulación concentrada de herbicida soluble en agua. Se realiza una prueba de dilución estándar mediante la cual los concentrados se diluyen en agua para determinar si la solubilidad es completa.
- 10 Control: Se agrega paraquat (9.13 g de material activo al 43.8 %) a un frasco de vidrio de 20 ml. Se agrega un adyuvante de paraquat conocido de la industria (2.8 g) y se mezcla vigorosamente durante 30 s. Se agrega agua desionizada (8.07 g) y se reanuda la mezcla durante 30 s. Se agrega agua estándar de 342 ppm (47.5 ml) a un cilindro Nessler de 50 ml, que se tapa y se equilibra en un baño de agua a 30 °C. Una vez que el agua de prueba se equilibra, el paraquat formulado (2.5 ml) se agrega con una pipeta en el cilindro. El cilindro se tapa y se invierte diez veces. La solubilidad se registra como completa o incompleta. Los cilindros se dejan reposar y la cantidad (en ml) y el tipo de separación se registran después de 30 min., 1 h, 2 h, y 24 h. Los resultados de la prueba de solubilidad aparecen en la Tabla 3 a continuación.
- 15 Muestra de prueba aniónica: se agrega paraquat (4.57 g de material activo al 43.8 %) a un frasco de vidrio de 20 ml. Se agrega un surfactante de etoxilato de alquilfenol de ocho a diez moles (0.7 g) y se mezcla vigorosamente durante 30 s. Se agrega la muestra de prueba (0.7 g) y se reanuda la mezcla durante 30 s. Se agrega agua desionizada (4.03 g) y se reanuda la mezcla durante 30 s. Se agrega una muestra de 2.5 ml del paraquat formulado a 47.5 ml de agua con una dureza de 342 ppm, y la prueba continúa como se describió anteriormente para la muestra de control.
- 20 Muestra de prueba no iónica: se agrega paraquat (4.57 g de material activo al 43.8 %) a un frasco de vidrio de 20 ml. Se agrega la muestra de prueba (0.7 g) y se mezcla vigorosamente durante 30 s. Se agrega sulfonato de alquilbenceno lineal de sodio ("NaLAS", 0.7 g) y se reanuda la mezcla durante 30 s. Se agrega agua desionizada (4.03 g) y se reanuda la mezcla durante 30 s. Se agrega una muestra de 2.5 ml del paraquat formulado a 47.5 ml de agua con una dureza de 342 ppm, y la prueba continúa como se describió anteriormente para la muestra de control.
- 25 Muestra de prueba de adyuvante (aniónico/no iónico): Se agrega paraquat (4.57 g de material activo al 43.8 %) a un frasco de vidrio de 20 ml. Se agrega la muestra de prueba (1.4 g) y se mezcla vigorosamente durante 30 s. Se agrega agua desionizada (4.03 g) y se reanuda la mezcla durante 30 s. Se agrega una muestra de 2.5 ml del paraquat formulado a 47.5 ml de agua con una dureza de 342 ppm, y la prueba continúa como se describió anteriormente para la muestra de control.
- 30 Criterios para la solubilidad de la emulsión: las muestras de prueba deben ser tan buenas o mejores que el control sin separación después de una hora. Nueve muestras de prueba funcionan tan bien como el control en la prueba de estabilidad de la emulsión, mientras que quince dan un resultado superior. Los resultados aparecen en la Tabla 3.
- 35

Tabla 3: Formulación de herbicida soluble en agua: Estabilidad de la emulsión, separación										
muestra	Aniónica			No iónica			Adyuvante			Clasificación
	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	buena
A10-3	S	0	0	D	0	Tr	S	0	0	buena
A10-5	S	0	0	D	0	Tr	S	0	0	buena

A10-6	S	0	0	D	0	Tr	S	0	0	buena
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	buena
A12-3	S	0	0	D	0	Tr	D	0	Tr	buena
A12-5	S	0	0	D	0	0.5	S	0	0	buena
A12-6	S	0	0	D	0	0	S	0	0	buena
A12-8	S	0	0	I	1	2.2	S	0	0	buena
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 = dispersable; s = soluble; I = insoluble; Tr = traza										
Resultado del control: Solubilidad: D; 1 h: 0 ml; 24 h: Tr.										

#### Productos agrícolas: Emulsionantes aniónicos

- 5 Las muestras de surfactante aniónico contienen una cantidad relativamente alta de agua (> 20 %) y se preparan como concentrados de aceite en agua (EW). Estos se prueban contra controles que contienen un surfactante estándar o un blanco. Está formulado lo suficiente para probar dos durezas de agua (34 ppm y 1000 ppm) para cada una de las tres muestras.
- 10 Preparación de la muestra: Se combina piraflufen (activo al 97.8 %, 0.30 g) y con Stepan® C-25 (caprilato/caprato de metilo, 7.20 g) y N-metil-2-pirrolidona (1.20 g), y la mezcla se agita magnéticamente hasta que se disuelva. En un recipiente aparte, se mezclan Toximul® 8242 (etoxilato de aceite de ricino, POE 40, producto de Stepan, 0.96 g), Ninex® MT-630F (etoxilato de ácido graso, POE 30, Stepan, 0.19 g), Ninex MT-615 (etoxilato de ácido graso, POE 15, Stepan, 0.17 g), solvente Aromatic 150 (ExxonMobil, 0.37 g) y la muestra aniónica que se va a analizar (0.71 g). Si es necesario,
- 15 la muestra aniónica se funde en un horno a 50-60 °C antes de combinarla con los otros surfactantes. Cuando el piraflufeno se ha disuelto, se agrega toda la mezcla de surfactantes y se agita magnéticamente hasta que esté homogénea. Se agrega lentamente agua desionizada (0.90 g) con mezcla para evitar la gelificación. Los cambios de turbidez se observan y registran.
- 20 Muestra de control 1: se sigue el mismo procedimiento excepto que la muestra aniónica se reemplaza con Ninete® 60L (alquilbencenosulfonato de calcio, Stepan, 0.71 g).
- Muestra de control 2: No se incluye Ninete 60L (o muestra aniónica) y se incrementa la cantidad de Aromatic 150 a 1.08 g.
- 25 Prueba de estabilidad de emulsión
- La norma ASTM E1116-98 (2008) se modifica como sigue. Los cilindros graduados de fondo plano de 100 ml se cargan con 34 ppm o 1000 ppm de agua (95 ml). Se utiliza una pipeta Mohr para cargar concentrado EW a cada cilindro. Los cilindros se tapan e invierten diez veces, luego se dejan reposar durante 0.5, 1 y 24 h mientras se registra la estabilidad en cada momento como tipo y % de separación.
- 30 La espontaneidad se registra de acuerdo con los siguientes criterios: (1) pobre: nube de emulsión muy fina con separación importante de gotitas de aceite; (2) regular: nube de emulsión fina con una pequeña separación de gotitas de aceite; (3)

buena: una fina nube de emulsión llega al fondo del cilindro sin separación de ningún tipo; (4) excelente: una nube de emulsión espesa llega al fondo del cilindro sin separación de ningún tipo.

Los resultados se proporcionan en la Tabla 4. Cada una de las muestras indicadas en la tabla se clasifica como “buena” en general como surfactante aniónico.

5

Tabla 4. Rendimiento como emulsionante aniónico: % de separación						
	34 ppm de agua			1000 ppm de agua		
	Spont.	1 h	24 h	Spont.	1 h	24 h
Control 1	G	<0.2 C	1.3 C	G	<0.2 C	1.3 C
Control 2	F	4C	4.4 C	F	4C	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	4C	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	3C	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	4C	4.2 C	F	2.5 C	3.2 C
A12-3	G	4.5 C	5.7 C	F	3C	4C
A12-5	P	4C	4.1 C	P	3C	3.5 C
A12-6	F	4.3 C	5.2 C	F	2.7 C	3.7 C
A12-8	F	3C	4C	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	3C
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	4C
A12-17	F	4C	3.8 C	F	3.5 C	4.2 C
A12-18	F	3C	4.3 C	F	2.5 C	3.9 C
Separación indicada en forma de crema (C), aceite cremoso (CO) o aceite (O). “Spont.” = Espontaneidad o consistencia, clasificada como E (excelente), g (buena), F (regular), P (pobre). Control 1 = aniónico nativo; control 2 = sin emulsionante aniónico.						

Limpiadores de superficies duras: Desengrasantes acuosos

10

Esta prueba mide la capacidad de un producto de limpieza para eliminar una suciedad grasienta de una baldosa de vinilo blanco. La prueba está automatizada y utiliza un Aparato de Lavabilidad de Línea Recta Gardner estándar de la industria.

- 5 Se utiliza una cámara e iluminación controlada para tomar un video en vivo del proceso de limpieza. La máquina utiliza una esponja humedecida con una cantidad conocida de producto de prueba. A medida que la máquina pasa la esponja por el azulejo sucio, el video registra el resultado, a partir del cual se puede determinar un porcentaje de limpieza. Se realizan un total de 10 pasadas utilizando la formulación de prueba diluida 1:32 con agua, y la limpieza se calcula para cada una de las pasadas 1-10 para proporcionar un perfil de la eficiencia de limpieza del producto. La muestra de prueba se utiliza como componente de diferentes formulaciones de control dependiendo de si es aniónica, anfótera o no iónica.

Muestras de prueba aniónicas:

- 10 Se prepara un limpiador universal diluible neutro a partir de propilenglicol n-propil éter (4.0 g), butil carbitol (4.0 g), citrato de sodio (4.0 g), alcohol etoxilado Bio-Soft® EC-690 (1.0 g, producto de Stepan), muestra de prueba (0.29 g si es material activo al 100 %) y agua desionizada (hasta 100.0 g de solución). La muestra de control para pruebas aniónicas reemplaza la muestra de prueba con Stepanol® WA-Extra PCK (lauril sulfato de sodio, Stepan, 1.0 g, nominalmente activo al 30 %).
- 15 Composición de suciedad (del método Gardner ASTM D4488-95):

- 20 Se ensucian las baldosas con un medio particulado (50 mg) y un medio oleoso (5 gotas). El medio particulado está compuesto de (en partes en peso) hiperhumus (39), aceite de parafina (1), aceite de motor utilizado (1.5), cemento Portland (17.7), sílice (18), negro de molaca (1.5), óxido de hierro (0.3), arcilla negra bandy (18), ácido esteárico (2) y ácido oleico (2). El medio oleoso está compuesto por queroseno (12), solvente Stoddard (12), aceite de parafina (1), aceite de motor SAE-10 (1), manteca Crisco®, producto de JM Smucker Co. (1), aceite de oliva (3), ácido linoleico (3) y escualeno (3).

Los resultados aparecen en las Tablas 5 y 6.

25

Tabla 5. Series de control para la Prueba de Lavabilidad en Línea Recta de Gardner					
	% promedio de limpieza después de 2, 4, 6, 8 o 10 pasadas				
	2	4	6	8	10
Control 11	53.0	61.0	63.6	64.6	66.2
Control 18	62.2	67.6	70.4	71.7	71.7
Control 20	65.0	70.7	72.2	73.7	74.0
Control 25	69.8	76.5	78.2	79.6	80.0
Control 26	66.4	70.6	71.0	72.5	73.4
Control 31	73.6	88.2	94.7	96.6	98.0

Tabla 6. Lavabilidad en Línea Recta de Gardner								
Muestras de prueba aniónicas								
Muestra	Con. #	Clase de compuesto	Limpieza promedio					Calificación
			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 sulfato de éter EO	56.6	60.3	60.1	63.8	64.0	igual
A10-9	11	3 sulfato de éter EO	46.7	55.2	57.5	58.1	61.6	igual
A10-15	11	7 sulfato de éter EO	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 sulfato de éter EO	52.1	56.9	60.4	62.3	63.5	igual
A12-6	26	1 sulfato de éter EO	53.3	60.2	62.4	63.6	63.8	igual
A12-8	20	3 sulfato de éter EO	65.0	70.4	72.0	73.5	73.5	igual
A12-12	20	5 sulfato de éter EO	61.4	66.8	68.4	69.3	69.7	igual
A12-14	20	7 sulfato de éter EO	63.2	69.2	69.2	70.9	71.1	igual

A12-20	31	2.2 sulfato de éter EO	91.4	94.0	95.2	96.6	96.1	igual
A12-99	31	mezcla de sulfato/sulfato de hidroxialquilo/sulfonato	81.0	89.3	90.5	90.9	92.3	igual

Limpiadores de superficies duras: limpiador espumoso para cristales y ventanas

Control: Ammonyx® LO (óxido de lauramina, 0.70 g, producto de Stepan, nominalmente 30 % activo) y Bio-Terge® PAS-8S (2.00 g, caprilil sulfonato de sodio, producto de Stepan, nominalmente 38 % activo) se combinan con alcohol isopropílico (2.50 g) y diluyen a 100 ml con agua desionizada.

Formulación de prueba: la muestra de prueba aniónica (0.76 g si es 100 % material activo) y Ammonyx LO (0.70 g) se combinan con alcohol isopropílico (2.50 g) y se diluyen hasta 100 ml con agua desionizada.

Método: Se evalúa la claridad de la formulación de prueba; sólo las formulaciones claras se evalúan en la prueba de poca película/pocas rayas. La prueba mide la capacidad del limpiador para dejar una superficie sin rayas ni película en un espejo de prueba. La fórmula de prueba se aplica a un espejo en una cantidad controlada y se limpia con un sustrato estándar de un lado a otro, dejando que el producto extendido se seque. Una vez secos, los espejos son inspeccionados y evaluados por un panel de dos personas. Se asignan calificaciones de "mejor que", "igual" o "peor que" el control.

Seis muestras, A10-2, A10-8, A12-2, A12-8, A12-12 y A12-99 se comportan igual que el control en la prueba.

Evaluación de detergentes líquidos de uso ligero: prueba de espuma mezcladora

Este método determina la cantidad de suciedad necesaria para hacer que un detergente para lavavajillas sea ineficaz como limpiador. Aunque el método difiere del método del plato grande (ASTM D4009-92), es una evaluación similar. El método implica inyectar continuamente una cantidad conocida de muestra de suelo en un recipiente que contiene agua tibia y una muestra de detergente para platos agitada. Se alcanza un "punto final" en el que la espuma desaparece en su mayor parte y aparecen ondas en el costado del recipiente. Las cantidades son% en peso a menos que se indique lo contrario.

Preparación del suelo:

Cada muestra de detergente se prueba utilizando dos tipos de suciedad diferentes, que tienen las siguientes composiciones:

1. ASTM D-4009-92, Suelo D: manteca Crisco® (42.85 %, producto de JM Smucker Co.), huevo secado por pulverización (14.30 %) y agua potable templada (40 °C) (42.85 %).

2. Suelo de cáscara: Polvo de patata (15.00 %), (15.00%), agua desionizada (24.80%), formaldehído (solución acuosa al 37%, 0.20%), leche entera (30.00%), aceite de oliva (15.00%) y manteca Crisco 15,00%).

Formulaciones de detergente para platos:

Se utilizan tres formulaciones de control diferentes (véase a continuación). En cada una de las muestras de prueba, el surfactante aniónico es el mismo que en el control, pero el surfactante secundario (el óxido de amina grasa en cada una de las tres formulaciones) se reemplaza por el surfactante de prueba. Las formulaciones de control se prueban al comienzo de cada día de prueba.

1. Formulación de control 1 ("C1"): agua potable (97.30 %), alquilbencenosulfonato de sodio, lineal (2.00 % de activos), óxido de lauril/miristilamidopropilamina (0.50 % de activos) y formaldehído (0.20 %).

2. Formulación de control 2 ("C2"): agua potable (97.30 %), lauril sulfato de éter sodio, 2 moles de EO (2.00 % de activos), óxido de lauramina (0.50 % de activos) y formaldehído (0.20 %).

3. Formulación de control 3 ("C3"): agua potable (97.20 %), lauril sulfato de sodio (1.50 % de activos), metil 2-sulfolaurato de sodio y 2-sulfolaurato de disodio (0.50 % de activos), óxido de lauril/miristilamidopropilamina (0.50 % de activos), sulfato de magnesio anhidro (0.10 %) y formaldehído (0.20 %).

Procedimiento:

Se carga un tazón de mezcla de acero precalentado (horno a 50 °C) con una mezcla de agua potable tibia (52 °C) (495.0 g) y se pesa con precisión ( $\pm 0.01$  g) de formulación detergente (5.0 g). El contenido se mezcla con una batidora KitchenAid® y un accesorio para batir a la velocidad 6 durante 1 min. para formar espuma. En la marca de 1 minuto, la tierra se dispensa continuamente en la mezcla agitada utilizando una bomba de jeringa ajustada a 0.40 cm<sup>3</sup>/min. Se controla la

cantidad de espuma restante y se anota un punto final en el que la espuma se ha ido en su mayor parte y la solución de prueba hace ondas contra el costado del recipiente. La cantidad promedio de suelo agregado (en gramos) de ensayos duplicados se determina para las muestras de prueba (F1, F2, F3) y de control (C1, C2, C3). Los resultados aparecen en las Tablas 7A y 7B. Los resultados de la Tabla 7A indican que el rendimiento global del alcohol sulfato de sodio A14-2 (compuesto comparativo) es igual al del control.

Tabla 7A: Desempeño como surfactante secundario en un detergente líquido para platos de uso ligero: Cantidad de mezcla de tierra necesaria para desespumar (g)														
		Suelo de conchas							Suelo DASTM D4009					
Muestra		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
*Ejemplo comparativo.														

Los resultados de la Tabla 7B son solo comparativos porque los sulfatos de éter de sodio A10-6 y A12-6 son inferiores en relación con los controles. Sin embargo, la tendencia de mejora sustancial cuando se aumenta la longitud de la cadena de C<sub>10</sub> a C<sub>12</sub> sugiere que composiciones similares con longitudes de cadena ligeramente más largas, como sulfatos o sulfatos de éter C<sub>14</sub> o C<sub>16</sub> (por ejemplo, véase fórmulas a continuación, preferiblemente con n = 0 a 20), puede funcionar tan bien como los controles de esta aplicación.

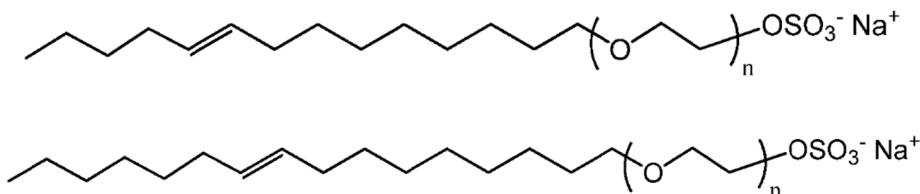


Tabla 7B: Desempeño como surfactante secundario en una cantidad detergente líquido para platos de uso ligero de mezcla de tierra necesaria para desespumar (g)														
		Suelo de conchas							Suelo DASTM D4009					
Muestra		F1	C1	F2	C2	F3	C3		F1	C1	F2	C2	F3	C3
A10-6*		1.02	3.38	0.93	3.57	1.19	3.13		0.28	1.54	0.28	1.78	0.38	1.59
A12-6*		1.73	3.38	1.87	3.61	1.86	3.13		0.61	1.54	0.79	1.78	0.67	1.59
* Ejemplos comparativos.														

## Cuidado Personal: Aplicación de Limpieza

Se utiliza una prueba de espuma de agitación mecánica para evaluar el valor probable de un surfactante particular como surfactante primario en aplicaciones de limpieza personal.

Todas las muestras experimentales se evalúan para determinar su rendimiento frente a dos o más controles. Los sulfatos de amonio experimentales utilizan lauril sulfato de amonio (C1) y lauril sulfato de amonio (C2) como controles. Los sulfatos de sodio experimentales utilizan lauril sulfato de sodio (C3), lauril sulfato de sodio (C4) o decil sulfato de sodio (C5) como controles. Además, las mezclas de sulfatos experimentales y cocamidopropil betaína (CB) o cocamida MEA (CM) se comparan con mezclas de C1, C2, C3, C4 o C5 con CB o CM.

Las propiedades de formación de espuma se evalúan utilizando una prueba de espuma de agitación mecánica. A continuación, se preparan soluciones de muestra (calculadas al 0.2 % de material activo surfactante total) a partir de soluciones acuosas utilizando agua corriente a 25 °C. Una porción de 100.0 g de la solución se transfiere cuidadosamente a un cilindro graduado de 500 ml. Se agrega aceite de ricino (2.0 g). El cilindro se tapa y se invierte mecánicamente diez veces, luego se deja reposar durante 15 s. Se registra la altura de la espuma. Después de 5 minutos, se vuelve a registrar la altura de la espuma. El experimento se repite sin aceite de ricino.

En un primer conjunto de experimentos, se utiliza un solo surfactante. El sulfato experimental se compara directamente con cada uno de los controles aplicables al 0.2 % de nivel de activos. Los resultados, con y sin aceite, se informan en cada una de las Tablas 8-14 para la inicial y 5 min. alturas de espuma.

El segundo conjunto de experimentos prueba los posibles efectos sinérgicos cuando el sulfato experimental se utiliza en combinación con una pequeña proporción de cocamidopropil betaína (CB). En estos experimentos, se utiliza el control o el sulfato experimental en una proporción de activos de 12: 3 con CB para evaluar la capacidad de CB para aumentar el rendimiento de la formación de espuma.

El tercer conjunto de experimentos prueba los posibles efectos sinérgicos cuando el sulfato experimental se utiliza en combinación con una pequeña proporción de cocamida MEA (CM). En estos experimentos, se utiliza el control o el sulfato experimental en una proporción de activos de 12:1.5 con CM para evaluar la capacidad de CM para aumentar el rendimiento de la formación de espuma.

Ocho materiales de prueba, A12-2, A12-3, A12-6, A12-8, A12-9, A12-20, A12-99 y A14-2 (A14-2 es un compuesto comparativo) muestran un buen rendimiento general en la prueba de agitación de espuma (véase las tablas 8, 9, 11-16), mientras que una muestra, A12-5, demuestra un rendimiento superior (véase la tabla 10).

Tabla 8. Rendimiento de A12-2 como surfactante primario para la cantidad de espuma de limpieza personal (ml) en la prueba de espuma de agitación estándar

	Sin adición de aceite		Aceite de ricino añadido	
	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
	inicial	5 min	inicial	5 min
C1/CM	420	420	310	310
C2/CM	370	370	310	310
Calificación general: A12-2 funciona igual que los controles.				
C1 = lauril sulfato de amonio; C2 = laureth sulfato de amonio; CB = cocamidopropil betaína; CM = cocamida MEA				

Tabla 9. Rendimiento de A12-3 como surfactante primario para la cantidad de espuma de limpieza personal (ml) en la prueba de espuma de agitación estándar

	Sin adición de aceite		Aceite de ricino añadido	
	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
Calificación general: A12-3 funciona igual que los controles.				
C3 = lauril sulfato de sodio; C4 = laureth sulfato de sodio; C5 = decilsulfato de sodio CB = cocamidopropil betaína; CM = cocamida MEA				

Tabla 10. Rendimiento de A12-5 como surfactante primario para la cantidad de espuma de limpieza personal (ml) en la prueba de espuma de agitación estándar				
	Sin adición de aceite		Aceite de ricino añadido	
	inicial	5 min	inicial	5 min
A12-5	420	420	400	350
C1	500	480	380	380
C2	inicial	5 min	inicial	5 min
	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
Calificación general: A12-5 funciona mejor que los controles.				
C1 = lauril sulfato de amonio; C2 = laureth sulfato de amonio; CB = cocamidopropil betaína; CM = cocamida MEA				

Tabla 11. Rendimiento de A12-6 como surfactante primario para la cantidad de espuma de limpieza personal (ml) en la prueba de espuma de agitación estándar				
	Sin adición de aceite		Aceite de ricino añadido	
	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
Calificación general: A12-6 funciona igual que los controles.				

C3 = lauril sulfato de sodio; C4 = laureth sulfato de sodio; CB = cocamidopropil betaína; CM = cocamida MEA

Tabla 12. Rendimiento de A12-8 como surfactante primario para la cantidad de espuma de limpieza personal (ml) en la prueba de espuma de agitación estándar

	Sin adición de aceite		Aceite de ricino añadido	
	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
Calificación general: A12-8 funciona igual que los controles.				
C1 = lauril sulfato de amonio; C2 = laureth sulfato de amonio; CB = cocamidopropil betaína; CM = cocamida MEA				

Tabla 13. Rendimiento de A12-9 como surfactante primario para la cantidad de espuma de limpieza personal (ml) en la prueba de espuma de agitación estándar

	Sin adición de aceite		Aceite de ricino añadido	
	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
Calificación general: A12-9 funciona igual que los controles.				
C3 = lauril sulfato de sodio; C4 = laureth sulfato de sodio; CB = cocamidopropil betaína; CM = cocamida MEA				

Tabla 14. Rendimiento de A14-2 \* como surfactante primario para la cantidad de espuma de limpieza personal (ml) en la prueba de espuma de agitación estándar

	Sin adición de aceite	Aceite de ricino añadido
--	-----------------------	--------------------------

	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
Calificación general: A14-2* funciona igual que los controles.				
"compuesto comparativo C3 = lauril sulfato de sodio; CB = cocamidopropil betaína; CM = cocamida MEA				

Tabla 15. Rendimiento de A12-99 como surfactante primario para la cantidad de espuma de limpieza personal (ml) en la prueba de espuma de agitación estándar				
	Sin adición de aceite		Aceite de ricino añadido	
	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
Calificación general: A12-99 funciona igual que los controles en sistemas binarios.				
C3 = lauril sulfato de sodio; C4 = laureth sulfato de sodio; C6 = laureth sulfato de sodio; CB = cocamidopropil betaína; CM = cocamida MEA				

Tabla 16. Rendimiento de A12-20 como surfactante primario para la cantidad de espuma de limpieza personal (ml) en la prueba de espuma de agitación estándar				
	Sin adición de aceite		Aceite de ricino añadido	
	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
Calificación general: A12-20 funciona igual que los controles en sistemas binarios.				
C3 = lauril sulfato de sodio; C4 = laureth sulfato de sodio; C6 = laureth sulfato de sodio; CB = cocamidopropil betaína; CM = cocamida MEA				

Estudio de comportamiento de fase de surfactante:

5 El comportamiento de fase se observa utilizando un microscopio de polarización cruzada Olympus BH-2 a 100-400X y temperatura ambiente (20 °C a 22 °C). Los sulfatos monoinsaturados y etoxilato sulfatos de la invención se comparan con sus análogos saturados y, en algunos casos, con surfactantes comerciales.

10 Las muestras se preparan diluyendo gradualmente el producto más concentrado con agua desionizada. Cuando la concentración de surfactante se aproxima a una transición de fase, la concentración se varía a intervalos de 2-4 % para estimar el límite de fase. El nivel de activos que se informa en la Tabla 15 para cada límite de fase está dentro del  $\pm 5$  % del límite real.

15 Las muestras se cargan entre un portaobjetos de microscopio y un cubreobjetos y se dejan equilibrar antes de la observación. La textura microscópica se analiza y se utiliza para determinar la fase. Para algunas muestras, se utiliza un reómetro AR 2000 (TA Instruments) para medir la viscosidad a 25 °C para verificar aún más el comportamiento de la fase.

20 A concentraciones bajas de surfactante, generalmente predominan las micelas (esferas o cilindros) orientadas aleatoriamente, lo que da como resultado un líquido transparente o isotrópico. A medida que aumenta la concentración, las micelas cilíndricas pueden organizarse en fases hexagonales o cúbicas, las cuales tienen viscosidades muy altas (10-50K cP a 25 °C para la fase hexagonal, más alta para la fase cúbica). Por tanto, en las fases hexagonal y cúbica, el surfactante es difícil de procesar o formular. Aumentar más la concentración de surfactante puede generar una fase laminar, donde las bicapas micelares se separan con agua. Debido a que la fase laminar es bombeable (1-15K cP a 25 °C), se pueden producir composiciones que tienen altos niveles de surfactantes activos. Una concentración adicional del surfactante puede conducir a micelas inversas, generando en algunos casos una mezcla isotrópica. En resumen, el comportamiento de las fases es importante para la fabricación, procesamiento, transporte y formulación de composiciones que contienen surfactantes.

30 Una muestra ideal es isotrópica y transparente en todo el rango de niveles activos con baja viscosidad, ya que es más probable que esto evite cualquier problema de procesamiento relacionado con la gelificación o precipitación durante la formulación. Una fase laminar también se considera favorable para el procesamiento y transporte. Las fases de gel menos favorables incluyen cúbica, hexagonal y sólida/goma/pasta. Todos los sulfatos y sulfatos de éter probados tenían al menos algún componente de gel. La presencia de estas fases en un nivel de activos en particular sugiere que el procesamiento en o cerca de ese nivel de activos será muy difícil, y la precipitación del surfactante puede ocurrir cuando se utiliza en o cerca de ese nivel de activos.

35 Los resultados del estudio de microscopía aparecen en la Tabla 17. En general, las sales de amonio inventivas se comportan de manera similar a sus análogos saturados (véase especialmente A10-2 versus su análogo saturado), mientras que las sales de sodio inventivas (A10-3 y A12- 3) demostrar un rendimiento diferencial en comparación con los análogos saturados.

40 La sal de sodio A10-3 tiene una fase laminar de 70-81% de activos, lo que brinda la oportunidad de formular una formulación de alto contenido de activos y mejorar la compactación. Por el contrario, el análogo saturado debe formularse por debajo del 40 % de activos para evitar las fases hexagonal y sólida/gomosa.

De manera similar, la sal de sodio A12-3 tiene una fase laminar de 66-83 % de activos, lo que proporciona una cómoda ventana de formulación de altos activos, mientras que el análogo saturado y la alternativa comercial normalmente necesitarán formularse con un 30 % de activos o menos. para mantener buenas propiedades de solubilidad y manipulación.

5

La sal de amonio A12-2 es similar a su análogo saturado, pero obsérvese el desplazamiento de la fase laminar a un nivel de activos superior. Esto brinda la oportunidad de formular a niveles bajos de agua, lo cual es una ventaja para mejorar la compactación.

10

La sal de etoxilato de sodio A12-9 es más complicada ya que proporciona una región lamelar en el rango de 68-87 % de activos, lo que favorece una formulación altamente activa, pero también tiene una región cúbica (60-68 % de activos), que potencialmente podría tener algunas dificultades de mezcla durante la formulación.

15

La sal de etoxilato de sodio A12-20 tiene una pequeña región cúbica, pero también tiene una proporción favorablemente alta de fases isotrópicas claras y lamelares. El análogo saturado de A12-9 proporciona una base para la comparación.

La mezcla exclusivamente compleja de sulfato de alcohol, sulfato de alcohol hidroxialquílico y sulfonatos presentes en A12-99 da como resultado un intervalo muy favorable de líquido transparente isotrópico (hasta 54 % de activos).

20

En resumen, el estudio de microscopía indica que las composiciones monoinsaturadas de la invención ofrecerán ventajas de compatibilidad a los formuladores que utilizan estos surfactantes, especialmente los sulfatos de sodio monoinsaturados.

25

Por tanto, en un aspecto, la invención incluye una composición que comprende un sulfato de metal alcalino de alcohol graso monoinsaturado que tiene al menos una fase laminar a un nivel de activos dentro del intervalo de 65-80 % de activos (véase, por ejemplo, A10-3, A12-3, A12-9, A12-20 y A12-99 en la Tabla 17). Preferiblemente, la composición tiene una fase clara isotrópica en un rango de % de activos más amplio en comparación con el de una composición que comprende un análogo saturado del sulfato de metal alcalino de alcohol graso monoinsaturado (véase, por ejemplo, A10-3, A12-3 y A12-9). Preferiblemente, la composición comprende además un sulfato de hidroxialquil alcohol y sulfonatos y, más preferiblemente, tiene una fase clara isotrópica con hasta un 50 % de activos (véase, por ejemplo, A12-99).

30

Tabla 17. Comparación de sulfatos monoinsaturados y sulfatos de éter frente a análogos saturados: región de fase estimada en función del porcentaje de activos Nivel <sup>1</sup>						
	Transparente Isotrópico	Lamelar	Hexagonal	Cúbico	Desconocido	Sólido/goma /pasta
A10-2 (NH <sub>4</sub> )		64-80	42-64		0-42	80-100
análogo sat. <sup>2</sup>		64-80	42-64		0-42	80-100
A10-3 (Na)	0-43	70-81	43-70			81-100
análogo sat.	0-41		41-59			59-100
A12-2 (NH <sub>4</sub> )	0-33	70-83	33-70			83-100
análogo sat.	0-31	63-74	31-63			74-100
A12-3 (Na)	0-38	66-83	38-66			83-100
análogo sat.	0-31					31-100
Stepanol®WA-100 Extra <sup>3</sup>	0-34		34-55			55-100
A12-9 (3 EO Na)	0-31	68-87	31-60	60-68		87-100
análogo sat.	0-24	60-78	24-60			78-100
Steol® CS-370 <sup>4</sup>	0-27	60-72	27-60		72-100	
A12-20 (2.2 EO Na)	0-35	68-88	35-63	63-68		88-100
A12-99 (mezcla)	0-53	65-81	53-65			81-100

<sup>1</sup> Todos los exámenes de microscopía se realizan a temperatura ambiente (20-22 °C). Los límites de fase son estimaciones.

<sup>2</sup> Análogos saturados preparados por hidrogenación catalítica.

<sup>3</sup> Stepanol®WA-100, lauril sulfato de sodio, producto de Stepan.

<sup>4</sup> Steol® CS-370, laureth (3EO) sulfato de sodio, producto de Stepan.

#### Detergentes para ropa: Evaluación como un surfactante aniónico primario

Este método evalúa la capacidad de una muestra experimental para funcionar como surfactante aniónico primario en una fórmula de detergente para ropa de oferta que contiene laureth sulfato de sodio (3 moles de EO), un surfactante no iónico tal como un alcohol C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> sintético etoxilado (7 EO), ácido cítrico, monoetanolamina, trietanolamina y un conservante. El surfactante experimental reemplaza al sulfato de alquilo de éter en una fórmula estándar y se prueba para determinar sus propiedades de detergencia.

La fórmula de detergente para ropa (46 g) se carga en la máquina de lavar, seguida de muestras de tela sucias/manchadas que se unen a las fundas de almohada. Temperatura de lavado: 32 °C (90 °F). Enjuague: 21 °C (70 °F). Las muestras se separan de las fundas de almohada, se secan y se planchan.

Las muestras se escanean para medir los valores I \* a \* b \*, que se utilizan para calcular un índice de eliminación de suciedad (SRI) para cada tipo de muestra. Finalmente, se calcula el ΔSRI, que es igual al SRI de la muestra experimental menos el SRI de una fórmula de detergente para ropa estándar predeterminada (o control). Cuando | ΔSRI | ≥ 1, las diferencias son perceptibles a simple vista. Si el valor de ΔSRI es mayor o igual a 1, la muestra es superior. Si ΔSRI es menor o igual a -1, la muestra es inferior. Si ΔSRI es mayor que -1 y menor que 1, la muestra se considera igual al estándar.

El detergente de lavandería económico se prepara a partir de la muestra experimental o de laureth (3 OE) sulfato de sodio (Steol® CS-370, producto de Stepan) (15 % de activos, 21.4 % en peso), Bio-Soft® N25- 7 (alcohol graso 7 EO etoxilato, Stepan, 5.00 % en peso), ácido cítrico (solución acuosa al 50 %, 2.00 % en peso), monoetanolamina (1.00 % en peso), trietanolamina (1.00 % en peso) y agua desionizada más conservante (resto al 100 % en peso).

La formulación se prepara cargando el 90 % de la cantidad total de agua a 50 °C, luego agregando en orden, con mezcla, solución de ácido cítrico, monoetanolamina y trietanolamina. Se agrega lentamente Steol® CS-370 o una muestra experimental, seguido de la adición lenta de Bio-Soft® N25-7. Luego se agrega el conservante y el resto del agua.

Se utilizan las siguientes muestras de tela estándar sucias/manchadas: polvo de sebo sobre algodón (DSC); polvo de sebo sobre algodón/poliéster (DSCP); sebo de vacuno (BT); sebo teño (ST), arcilla sobre algodón (CC); arcilla sobre algodón/poliéster (CCP); hierba sobre algodón (GC); vino tinto sobre algodón (RWC); arándano sobre algodón (BC); café sobre algodón (COFC); cacao sobre algodón (EMPA 112); sangre/tinta/leche sobre algodón (EMPA 116); y maquillaje sobre algodón (EMPA 143). Se utilizan al menos tres muestras de cada tipo por lavado. Las muestras se grapán a las fundas de almohada para lavarlas, y se incluyen fundas de almohada adicionales para completar una carga de seis libras.

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

Se utiliza un espectrofotómetro Hunter LabScan® XE para determinar los valores I \* a \* b \* para calcular el SRI para cada tipo de muestra, y el índice de eliminación de manchas (SRI) se calcula como sigue:

$$SRI = 100 - \sqrt{(L_{limpio} - L_{lavado})^2 + (a_{limpio} - a_{lavado})^2 + (b_{limpio} - b_{lavado})^2}$$

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

Como se muestra en la Tabla 18, A14-7 (compuesto comparativo) se comporta tan bien como la muestra de control cuando se evalúa como solvente aniónico primario para un detergente de lavandería económico.

Tabla 18. Rendimiento como surfactante aniónica primaria para una formulación de detergente barato: Valores   ΔSRI   frente a Steol® CS-370 (laureth sulfato de sodio) laureth sulfato)	
	Valores ΔSRI
Muestra de prueba	A14-7*
polvo de sebo sobre algodón (DSC)	0.2

polvo de sebo sobre algodón/poliéster (DSCP)	0.2
sebo de vacuno (BT)	0.5
sebo tefo (ST)	0.8
arcilla sobre algodón (CC)	0.0
arcilla sobre algodón/poliéster (CCP)	0.0
hierba sobre algodón (GC)	0.7
vino tinto sobre algodón (RWC)	-0.4
arándano sobre algodón (BC)	-0.5
café sobre algodón (COFC)	-0.5
cacao sobre algodón (EMPA 112)	0.6
sangre/tinta/leche sobre algodón (EMPA 116)	0.1
maquillaje sobre algodón (EMPA 143)	0.1
calificación general	bueno
ejemplo comparativo	

Rendimiento como espumador o aditivo de espuma para aplicaciones especiales de espumado

5 Las aplicaciones de espumantes especiales incluyen (entre otras) yeso, hormigón y espumas contra incendios. Las siguientes pruebas evalúan la estabilidad de la espuma cuando la muestra se utiliza como espumador primario y también evalúan el desempeño de la muestra como aditivo cuando se utiliza como estabilizador, potenciador o desestabilizador de espuma.

10 Particularmente para el yeso, para el que los tiempos de preparación son rápidos en las líneas de producción comerciales, un aditivo de espuma deseable ayuda a controlar la coalescencia de la burbuja para proporcionar una burbuja más grande dentro de un período de tiempo prescrito. Preferiblemente, la desestabilización de la espuma se produce al final del primer minuto en las pruebas siguientes. Estas composiciones se identifican como de “buen” desempeño como desestabilizadores de espuma de yeso en la Tabla 19 porque permiten lograr este equilibrio de manera efectiva.

15 Estabilidad de la espuma: Método de drenaje

20 Se preparan soluciones de surfactante (0.4 % en peso de material activo) mezclando el surfactante con aguas que tienen diferentes durezas (342 ppm de agua dura o 1000 ppm de agua de  $\text{CaSO}_4$ ). La solución de surfactante (100 ml) se transfiere cuidadosamente a una taza de mezcla de acero inoxidable, luego se mezcla a alta velocidad (27K rpm) utilizando un mezclador Hamilton Beach durante 10 s. El contenido se vierte rápidamente en un cilindro graduado de 100 ml hasta la marca de 100 ml y se pone en marcha un cronómetro de inmediato. La cantidad de líquido que se asienta en el cilindro se registra cada 15 s durante 4 min. Menos líquido drenado indica una mayor estabilidad de la espuma.

Tabla 19. Evaluación como posibles espumadores para yeso: volumen de líquido (ml) frente al tiempo de drenaje (min) en 342 ppm de agua dura									
Tiempo de drenaje (min) →	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	Clasific.
Control	0.25	1.00	2.00	3.00	4.00	5.25	6.50	7.50	-
Espumador 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	bueno
A10-3	3.00	5.75	8.00	10.25	12.50	14.50	16.00	17.75	bueno
A10-5	0.0	0.50	2.00	3.00	4.50	5.50	7.00	8.50	bueno
A10-6	0.25	0.75	2.25	3.25	5.00	6.25	7.75	9.25	bueno

A10-8	0.0	0.50	1.75	3.00	4.25	5.75	7.25	9.00	bueno
A10-9	0.0	0.50	2.25	3.25	4.75	6.00	7.50	9.25	bueno
A10-11	0.0	0.50	2.25	3.25	4.75	6.25	7.75	9.25	bueno
A10-12	0.0	0.50	2.25	3.25	5.00	6.25	8.00	9.25	bueno
A10-14	0.25	0.75	2.25	3.75	5.25	6.75	8.50	10.25	bueno
A10-15	0.25	1.00	2.50	3.75	5.25	6.75	8.50	10.50	bueno
A10-17	0.50	2.25	3.75	5.50	7.25	9.25	11.25	13.25	bueno
A10-18	0.25	1.75	3.25	5.00	6.50	8.50	10.25	12.00	bueno
A12-2	0.0	0.25	1.50	2.50	3.50	5.00	6.00	7.50	superior
A12-3	0.0	0.25	0.75	2.25	3.00	4.00	5.25	6.50	superior
A12-5	0.0	0.25	0.75	2.25	3.25	4.25	5.50	7.00	superior
A12-6	0.0	0.25	0.75	2.25	3.25	4.50	6.00	7.00	superior
A12-8	0.0	0.25	1.75	2.50	3.50	4.75	6.00	7.25	superior
A12-9	0.0	0.25	0.75	2.00	3.25	4.50	5.75	7.00	superior
A12-11	0.0	0.50	1.50	2.50	3.75	5.00	6.25	7.50	bueno
A12-12	0.0	0.25	1.00	2.25	3.50	4.50	6.00	7.25	bueno
A12-14	0.0	0.25	2.00	2.75	4.00	5.25	6.50	8.00	bueno
A12-15	0.0	0.50	1.75	2.75	3.75	5.25	6.50	8.00	bueno
A12-17	0.25	0.75	2.25	3.75	5.25	7.00	9.00	10.50	bueno
A12-18	0.0	0.75	2.50	3.50	5.00	6.75	8.50	10.00	bueno
A12-20	0.0	0.0	0.75	2.00	3.00	4.00	5.25	6.75	bueno

#### Espumadores de pozos de gas: prueba dinámica por lotes

5 En este procedimiento, se agregan surfactante de prueba, salmuera y/o condensado a una columna y luego se agitan con nitrógeno para producir espuma. El % en peso de espuma se trasladó a la columna después de 5 min. es una medida del rendimiento de la muestra de prueba. Los resultados se recogen en función de la composición de la salmuera, la concentración de surfactante y el porcentaje de condensado presente en la solución.

10 Se preparan salmueras al 12.5 % y al 25 % de sólidos disueltos totales (TDS). Las salmueras tienen una proporción de 80:20 de NaCl a CaCl<sub>2</sub>. La densidad del TDS al 12.5 % es 1.087 g/ml y la densidad del TDS al 25 % es 1.184 g/ml. Las soluciones de salmuera se filtran para eliminar las partículas.

15 Las muestras de surfactante se analizan a 5000, 2000, 1000 y 500 partes por millón de activos en cada una de las soluciones de salmuera enumeradas anteriormente. Una solución de prueba consta de salmuera, surfactante y condensado cuando corresponde. La siguiente ecuación indica cuánto surfactante se necesita basado en el nivel de activos y la densidad de la salmuera utilizada.

$$\text{Surfactante (g)} = \frac{\left[ \frac{\text{ppm deseado}}{1000} \right]}{\text{activos}} \times \frac{\left[ \frac{\text{Solución total (g)}}{\text{Densidad de Salmuera (g/ml)}} \right]}{1000}$$

20 Este cálculo de muestra Cal la cantidad de surfactante activo al 45 % que se necesita para preparar una solución de 5000 ppm en salmuera de TDS al 12.5 %:

$$\frac{\left[ \frac{5000 \text{ ppm}}{1000} \right]}{0.45 \text{ activos}} \times \frac{\left[ \frac{238.053 \text{ g}}{1.087 \text{ (g/ml)}} \right]}{1000} = 2.43 \text{ g de Surfactante en } 238.053 \text{ g de salmuera TDS al } 12.5 \%$$

25 La solución de 5000 ppm se utiliza para preparar una solución de 2000 ppm, que se diluye para hacer una solución de 1000 ppm, y así sucesivamente. Cuando se incluye condensado, el nivel activo deseado en la salmuera debe ser tal que el nivel activo en la solución de prueba total permanezca constante con las cantidades variables de condensado presente.



Por ejemplo, al preparar una solución de 5000 ppm con 10 % de condensado, la solución de salmuera/surfactante será en realidad de 5556 ppm, por lo que la solución más el condensado será de -5000 ppm. Al probar qué tan bien un producto maneja el condensado, se agrega un 10 % o un 20 % a una solución. Esto se hace para ambas soluciones de salmuera en todos los niveles de concentración.

El condensado utilizado es un alcohol mineral poco aromático, Exxsol® D-40 (d = 0.7636 g/ml), producto de ExxonMobil. La cantidad deseada de condensado se agrega a la columna después de agregar la solución de salmuera/surfactante. El nitrógeno se alimenta a través de una frita de vidrio en la parte inferior de la columna y se utiliza un controlador de flujo másico para alimentar 396 l por hora (14 pies cúbicos estándar por hora). El software DataStudio (de Pasco) y una balanza se utilizan para medir la cantidad de espuma recolectada. El peso se registra cada segundo en el transcurso de una carrera de 10 minutos. El % de líquido arrastrado como espuma después de 5 min. para cada solución de salmuera a cada % de nivel de condensado se informa en la Tabla 20.

Como se muestra en la Tabla 20, dos de las muestras de prueba, A10-11 y A10-14, son superiores al control cuando se evalúan como potenciales espumadores de pozos de gas.

Tabla 20. Rendimiento en espumadores de pozos de gas				
% de salmuera TDS	% de Condensado	Conc., ppm	% de transferencia 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
Clasificación			superior	superior

Evaluación de solubilidad: recuperación mejorada de aceite (EOR)

Los derivados se evalúan como el principal surfactante en las formulaciones de control para determinar el comportamiento de solubilidad probable en una aplicación de EOR. Las muestras se preparan en una solución madre al 10 % y se evalúan al 1 % en peso con una concentración de salmuera de cloruro sódico al 1%. Se realizan experimentos replicados a cada temperatura con cada muestra. Los resultados aparecen en la Tabla 21.

5

Tabla 21: Evaluación de solubilidad para aplicaciones EOR			
Muestra	Temperatura (°C)	Soluble?	Comentarios
control	20.7	Sí	Trasparente, incoloro
A10-8	20.7	Sí	Trasparente, incoloro
control	51.5	Sí	Trasparente, incoloro
A10-8	51.5	Sí	Trasparente, incoloro
control	56.1	Sí	Trasparente, incoloro
A10-8	56.1	Sí	Trasparente, incoloro
Rendimiento general de A10-8: Igual al control Control = alquil éter sulfato de amonio			

Cribado de surfactante de polimerización en emulsión:

10

Se carga una caldera de reacción con bicarbonato de sodio (0.50 g), agua (225 g) y látex de semillas (30 g) y la mezcla se calienta y se mantiene a 83 °C bajo nitrógeno con agitación a 200 rpm. En un vaso de precipitados de 1 litro, el surfactante A12-3 (2.68 g, 93.3 % de activo, 0.50 % de surfactante activo basado en el monómero total) y agua (150 g) se combinan y se agitan. Se combinan metacrilato de metilo (255 g), acrilato de butilo (235 g) y ácido metacrílico (10 g) en un matraz Erlenmeyer y se mezclan. La mezcla de monómeros se agrega al vaso de precipitados que contiene agua y A12-3 con velocidad creciente del agitador y la mezcla resultante se agita durante 10 min. o hasta que esté completamente emulsionado para dar una emulsión de monómero. Por separado, se prepararon otras dos mezclas: una mezcla de inyección de iniciador de persulfato de amonio (1.0 g) en agua (20 g), y una mezcla de co-carga de persulfato de amonio (2.70 g), bicarbonato de sodio (1.50 g) y agua (75 g); la cantidad total de iniciador utilizada es 0.74 % en base a los monómeros. La inyección de iniciador se carga en la caldera de reacción a 83 °C en forma de gotas durante 1 min, luego se mantiene durante 10 min. A continuación, la emulsión de monómeros se alimenta al hervidor a 2.1 ml/min durante 10 min. La velocidad de carga de la emulsión de monómero se aumenta a 4.2 ml/min y la mezcla de co-carga se inicia a 0.37 ml/min. El tiempo total de adición es de 3 h, durante las cuales se monitorizan el tamaño de partícula y la temperatura. Una vez completada la adición de la emulsión de monómero, se inicia un lavado con agua (50 g) y se continúa calentando a 83 °C durante 1 h. El producto se enfría. El pH se ajusta a 7.5 con una solución diluida de hidróxido de amonio. Se agrega un conservante y la mezcla se filtra. Los resultados aparecen en la Tabla 22. El látex formulado con A12-3 se considera igual a los controles y adecuado para uso en la formulación de una pintura de látex.

15

20

25

Tabla 22. Evaluación como tensioactivo en polimerización de emulsión							
				Tamaño de Partícula (nm)			
	Nivel de tensioactivo en EP (%)	Estabilidad pre-emulsión	Coágulo (%)	0.5 h	1.0 h	2.0 h	Final
Control 1	0.50	estable	0.01	125	152	189	210
Control 2	0.50	estable	0.04	137	165	214	235
A12-3	0.50	estable	0.08	126	153	190	208
Control 1: lauril sulfato de sodio; Control 2: sulfato C <sub>12</sub> , C <sub>12</sub> de alta pureza, saturado; A12-3: sulfato C <sub>12</sub> , C <sub>12</sub> de alta pureza, insaturado							

Prueba de espuma para herbicidas agrícolas:

30

Generalmente se sigue el método CIPAC 47.1 ("Prueba de espuma persistente"). Por lo tanto, un cilindro de vidrio de 100 ml se carga con agua estándar D (342 ppm de dureza, 95 ml). A continuación, se agrega la formulación a ensayar (1.0 g, mezcla de formulación al 1 %) y la mezcla se diluye hasta la marca de 100 ml con 342 ppm de agua adicionales.

El cilindro se tapa y se invierte 30 veces. Inmediatamente después, se pone en marcha un cronómetro. La cantidad de espuma presente en el cilindro (en ml) después de 10 s, 1 min., 3 min. y 12 min. se registra (véase Tabla 23).

También se informan resultados para el método de prueba similar descrito en la patente de Estados Unidos No. 5.332.714. En este método, se utiliza un cilindro de 250 ml. El cilindro se carga con 342 ppm de agua (190 ml) y se agregan 10 ml de la formulación a ensayar. El cilindro se sella y se invierte 10 veces. La cantidad de espuma presente en el cilindro (en ml) después de 10 s, 1 min, 3 min y 12 min se registra (véase Tabla 23).

Los resultados sugieren que dos derivados, A12-20 y A12-99 son iguales al control, laureth sulfato de sodio.

Tabla 23. Resultados de la prueba de espuma para tensioactivos para herbicidas agrícolas			
	Espuma restante (ml)		
	Control <sup>1</sup>	A12-20	A12-99
<i>Prueba de Espuma Persistente</i>			
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
<i>Prueba de Espuma US 5,332,714</i>			
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
Clasificación vs control		Igual	igual
<sup>1</sup> Laureth sulfato de sodio, 70 % de activos			

#### Prueba de Zeína

La prueba de la zeína se basa en la solubilización mediante surfactantes de una proteína de maíz amarillo (maíz) que normalmente es insoluble en agua a menos que esté desnaturalizada. La prueba determina gravimétricamente la cantidad de zeína disuelta por una solución de surfactante. La solubilidad de la zeína en soluciones de surfactante se correlaciona bien con la irritación o aspereza de la piel causada por el surfactante. El "índice de zeína" es un valor relativo a un control normalizado, es decir, una solución al 1 % de activos de Stepanol® WA-Extra PCK (lauril sulfato de sodio) o Steol® CS-230 (lauril sulfato de sodio) en agua. Un índice de zeína más alto corresponde a un mayor grado de irritación.

Se prepara una solución de principios activos al 1 % de cada surfactante de prueba (120 ml). El pH de cada solución se ajusta a aproximadamente 7.0 con ácido sulfúrico acuoso diluido o hidróxido de sodio acuoso diluido. La solución de surfactante se calienta a 45 °C. Se agrega polvo de zeína (1.50 g) a cada uno de los tres frascos. Se agrega surfactante (25.0 g de solución de activos al 1 %) a cada frasco y a un frasco vacío para utilizarlo como blanco. Las soluciones se mezclan con agitación magnética en una placa calefactora de temperatura controlada a 45 °C durante 60 min. Después, cada mezcla se centrifuga (2500 rpm, 15 min.) Y el polvo de zeína no disuelto se aísla mediante filtración al vacío. El residuo se lava con agua desionizada y se seca (55 °C, 24 h) hasta peso constante. La cantidad de proteína zeína no disuelta se encuentra gravimétricamente y los resultados de tres experimentos se promedian para dar el % de zeína solubilizada y el número de zeína. Los resultados aparecen en la Tabla 24.

Table 24. Resultados de Prueba de Zeína <sup>1</sup>			
	% de zeína solubilizada	Índice de Zeína	Comentario
Stepanol® WA-Extra PCK (SLS)	51.4	100	control
A12-99	14.0	27.2	A12-99 es mucho menos irritante que el SLS control

Steol® CS-230 (SLES)	31.0	60.3	control
A12-20	22.9	44.6	A12-20 es menos irritante que el SLES control
<sup>1</sup> Promedio de tres series			

Como se muestra en la Tabla 24, los derivados sulfatados son menos o mucho menos irritantes que los controles aplicables, lo que sugiere que el A12-99 y A12-20 podrían tener valor en el cuidado personal y otras aplicaciones de surfactantes para las cuales la irritación de la piel es una preocupación.

5

Los ejemplos anteriores se entienden únicamente como ilustraciones; las siguientes reivindicaciones definen la invención.

## REIVINDICACIONES

1. Un derivado de sulfato que tiene la estructura general:



en la que R es h o alquilo C<sub>2</sub>; X es un catión mono o divalente o un amonio o catión de amonio sustituido; AO es un grupo oxialquileno; y n, que es el número promedio de grupos oxialquileno, tiene un valor dentro del rango de 0 a 200, en la que cuando R es alquilo C<sub>2</sub>, el derivado de sulfato tiene al menos 1 % mol de insaturación trans-Δ<sup>9</sup>.

2. El derivado de la reivindicación 1 comprende un sulfato de etoxilato de alcohol graso.

3. Una composición de sulfato que comprende:

(a) desde 40 hasta 60 % en peso de un sulfato de alcohol primario C<sub>10</sub> o C<sub>12</sub> monoinsaturado de la reivindicación 1; y

(b) desde 40 hasta 60 % en peso de un sulfato de alcohol primario C<sub>10</sub> o C<sub>12</sub> de hidroxialquilo secundario.

4. Un dispersante para composiciones agrícolas; una composición herbicida soluble en agua; un emulsionante aniónico para composiciones agrícolas; un limpiador acuoso de superficies duras; un limpiador personal; un espumador, aditivo de espuma o dispersante para uso en yeso, hormigón o aplicaciones de extinción de incendios; un espumador de pozo de gas para uso en aplicaciones en yacimientos petrolíferos; un detergente de lavandería; una composición de surfactante para uso en recuperación mejorada de petróleo; o una composición de surfactante para uso en polimerización en emulsión que comprende el derivado de sulfato de la reivindicación 1 o 2, o la composición de la reivindicación 3.

5. Un proceso para producir una composición de sulfato de la reivindicación 3, que comprende reducir un éster de alquilo inferior monoinsaturado C<sub>10</sub> o C<sub>12</sub> para producir una composición de alcohol graso monoinsaturado y sulfatar la composición de alcohol graso monoinsaturado con trióxido de azufre en un reactor de película descendente, seguido por neutralización.