

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 824 106**

51 Int. Cl.:

C08F 18/20

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2013** **PCT/US2013/031060**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.10.2013** **WO13162737**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2013** **E 13781311 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.08.2020** **EP 2841468**

54 Título: **Alcoxilatos de alcoholes grasos insaturados a partir de la metátesis de aceites naturales**

30 Prioridad:

24.04.2012 US 201261637607 P

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

11.05.2021

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;
DONG, XUE, MIN;
GORMAN, WILMA;
HUTCHISON, JOHN, C.;
LUEBKE, GARY;
LUKA, RENEE;
LUXEM, FRANZ;
MALEC, ANDREW, D.;
MASTERS, RONALD, A.;
MURPHY, DENNIS, S.;
SKELTON, PATTI;
SOOK, BRIAN;
SPAULDING, CHRIS;
WIESTER, MICHAEL y
WOLFE, PATRICK, SHANE**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 824 106 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

Alcoxilatos de alcoholes grasos insaturados a partir de la metátesis de aceites naturales

5 Campo de la invención

La invención se refiere generalmente a alcoxilatos de alcoholes grasos insaturados en donde los precursores de los alcoholes grasos insaturados se elaboran a partir de una materia prima derivada de la metátesis.

10 Antecedentes de la invención

Los alcoxilatos de alcoholes grasos son tensioactivos versátiles. Estos se usan en una amplia gama de industrias y usos finales, que incluyen cuidado personal, lavandería y limpieza, polimerización en emulsión, usos agrícolas, aplicaciones en campos petroleros, composiciones industriales, y espumantes especiales.

15

Los alcoholes grasos se obtienen usualmente mediante la reducción de los correspondientes ácidos grasos o ésteres, típicamente mediante hidrogenación catalítica. A menudo, el catalizador incluye zinc o cobre y cromo. La patente de Estados Unidos núm. 5,672,781, por ejemplo, usa un catalizador de 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 ejemplos adicionales, ver las patentes de Estados Unidos núm. 2,865,968; 3,193,586; 4,804,790; 6,683,224; y 7,169,959.

20

Los ésteres o ácidos grasos usados para elaborar alcoholes grasos y sus derivados se obtienen usualmente mediante hidrólisis o transesterificación de triglicéridos, que típicamente son grasas animales o vegetales. En consecuencia, la porción grasa del ácido o éster tendrá típicamente 6-22 carbonos con una mezcla de cadenas saturadas e insaturadas internamente. En dependencia de la fuente, el éster o ácido graso a menudo tiene una preponderancia de componentes de C_{16} a C_{22} . Por ejemplo, la metanólisis del aceite de soja proporciona los ésteres metílicos saturados de los ácidos palmítico (C_{16}) y esteárico (C_{18}) y los ésteres metílicos insaturados de los ácidos oleico (C_{18} monoinsaturado), linoleico (C_{18} diinsaturado) y α -linolénico (C_{18} triinsaturado). La insaturación en estos ácidos tiene configuración *cis* ya sea exclusivamente o predominantemente.

25

30

Los avances recientes en los catalizadores de metátesis (ver J.C. Mol, Green Chem. 4 (2002) 5) proporcionan una oportunidad para generar materias primas monoinsaturadas de longitud de la cadena reducida, que son valiosas para elaborar detergentes y tensioactivos, a partir de aceites naturales ricos en C_{16} a C_{22} tales como el aceite de soja o el aceite de palma. El aceite de soja y el aceite de palma pueden ser más económicos que, por ejemplo, el aceite de coco, que es un material de partida tradicional para la elaboración de detergentes. La metátesis se basa en la conversión de olefinas en nuevos productos mediante la ruptura y reformación de dobles enlaces carbono-carbono mediados por complejos de carbono y metales de transición. La autometátesis de un éster graso insaturado puede proporcionar una mezcla de equilibrio de material de partida, un hidrocarburo insaturado internamente y un diéster insaturado. Por ejemplo, el metil oleato (metil *cis*-9-octadecenoato) se convierte parcialmente en 9-octadeceno y dimetil 9-octadeceno-1,18-dioato, y ambos productos consisten predominantemente en el isómero *trans*. La metátesis isomeriza eficazmente el doble enlace *cis* del metil oleato 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

45

La metátesis cruzada de ésteres grasos insaturados con olefinas genera nuevas olefinas y nuevos ésteres insaturados que pueden tener una longitud de la cadena reducida y que pueden ser difíciles de elaborar de cualquier otra manera. Por ejemplo, la metátesis cruzada del metil oleato y el 3-hexeno proporciona 3-dodeceno y metil 9-dodecenoato (ver también la patente de Estados Unidos núm. 4,545,941). Las olefinas terminales son objetivos sintéticos particularmente deseables, y Elevance Renewable Sciences, Inc. describió recientemente una forma mejorada de prepararlas mediante una metátesis cruzada de una olefina interna y una α -olefina en presencia de un catalizador de alquilideno de rutenio (ver la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos núm. 2010/0145086). Se describe una variedad de reacciones de metátesis cruzadas que involucran una α -olefina y un éster graso insaturado (como la fuente de olefina interna). Por lo tanto, por ejemplo, la reacción del 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 (por metátesis cruzada de olefinas y aceites naturales) de ésteres grasos insaturados que tienen una longitud de la cadena reducida y/o una configuración predominantemente *trans* de la insaturación, los alcoxilatos de alcoholes grasos insaturados elaborados a partir de estas materias primas parecen ser desconocidos.

50

55

60

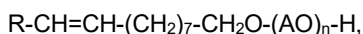
En resumen, las fuentes tradicionales de ésteres y ácidos grasos usados para elaborar alcoholes grasos insaturados generalmente tienen predominantemente (o exclusivamente) isómeros *cis* y carecen de porciones grasas insaturadas de cadenas relativamente cortas (*por ejemplo*, C_{10} o C_{12}). La química de la metátesis proporciona una oportunidad para 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 aguas abajo (*por ejemplo*, en tensioactivos).

M. Dierker y otros, Eur. J. Lipid Sci. Technol., 112 (2010), 122-136, describe ácidos grasos C₁₈ y C₂₂ a los que se unen grupos polares no iónicos e iónicos en posiciones terminales y/o internas. Estos compuestos se describen también como materia prima alternativa para tensioactivos.

5 M.Y. Youn y otros, J. Photosci., 7 (2000), 45-46, describe compuestos de polioxietileno que se adicionan a la emulsión fotográfica durante la maduración física de los cristales de haluro de plata fotosensibles en esta emulsión. Los compuestos se describen también para aumentar la sensibilidad y el contraste y disminuir la niebla de las películas fotográficas. Resumen de la invención

10 La invención se refiere a alcoxilatos de alcoholes grasos. Los alcoxilatos se elaboran mediante la reacción de óxidos de alquileo con composiciones de alcoholes grasos monoinsaturados, que a su vez se elaboran mediante la reducción de un éster de alquilo monoinsaturado derivado de la metátesis. La microscopía revela que los alcoxilatos monoinsaturados tienen fases isotrópicas y lamelares en un intervalo más amplio de niveles de activos en comparación con sus análogos saturados. Este atributo puede ampliar la libertad de formulación para muchas aplicaciones de uso final. Los alcoxilatos de alcoholes grasos insaturados son valiosos, por ejemplo, en solventes agrícolas, emulsionantes no iónicos para composiciones agrícolas, limpiadores de superficies duras, detergentes para ropa, espumas especiales, aditivos o tensioactivos para pinturas o recubrimientos y composiciones tensioactivas útiles para mejorar la recuperación de aceite.

20 En un primer aspecto, la presente invención proporciona un alcoxilato de alcohol graso elaborado a partir de una composición de alcohol graso monoinsaturado, en donde la composición de alcohol graso se obtiene mediante la reducción de un éster de alquilo monoinsaturado derivado de metátesis, en donde el alcoxilato de alcohol graso tiene la estructura general:



25 en donde R es H o alquilo C₂; AO es un grupo oxialquileo; y n, que es el número promedio de grupos oxialquileo, tiene un valor dentro del intervalo de 1 a 50. En una modalidad del primer aspecto, el éster de alquilo derivado de metátesis tiene al menos 1 % en moles de insaturación *trans*-Δ⁹. En una modalidad del primer aspecto, el éster de alquilo se obtiene mediante metátesis cruzada de un aceite natural con una olefina, seguido de extracción para eliminar los hidrocarburos insaturados de un componente de aceite modificado, seguido de la transesterificación del componente de aceite modificado con un alcohol bajo condiciones básicas para generar el éster de alquilo, en donde el aceite natural se selecciona, preferentemente, del grupo que consiste en aceite de soja, aceite de palma, aceite de colza, aceite de algas, y mezclas de estos. En una modalidad, el alcoxilato de alcohol graso de acuerdo con el primer aspecto es un etoxilato. En una modalidad, el alcoxilato de alcohol graso de acuerdo con el primer aspecto es un etoxilato y n tiene un valor dentro del intervalo de 1 a 20.

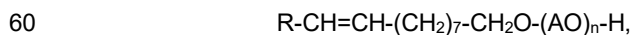
En un segundo aspecto, la presente invención proporciona una mezcla que comprende agua y de 1 a 80 % en peso, basado en la cantidad de mezcla, del alcoxilato de alcohol graso de acuerdo con el primer aspecto o el etoxilato de alcohol graso de acuerdo con el primer aspecto.

40 En un tercer aspecto, la presente invención proporciona un proceso que comprende reducir un éster de alquilo monoinsaturado C₁₀ o C₁₂ derivado de metátesis para producir una composición de alcohol graso monoinsaturado, y alcoxilar la composición de alcohol graso monoinsaturado con uno o más óxidos de alquileo para producir un alcoxilato de alcohol graso de acuerdo con el primer aspecto.

45 En un cuarto aspecto, la presente invención proporciona un emulsionante no iónico para composiciones agrícolas, un solvente agrícola, un limpiador acuoso de superficies duras, una composición de aditivo de pintura o recubrimiento, una formulación de detergente para ropa, un espumante, aditivo o dispersante de espuma para uso en yeso aplicaciones de hormigón o de extinción de incendios, o una composición tensioactiva para uso en la recuperación mejorada de aceite, que comprende el alcoxilato de alcohol graso según el primer aspecto o el etoxilato de alcohol graso según el primer aspecto.

Descripción detallada de la invención

55 En el primer aspecto, la presente invención proporciona un alcoxilato de alcohol graso elaborado a partir de una composición de alcohol graso monoinsaturado, en donde las composiciones de alcohol graso se obtienen mediante la reducción de un éster de alquilo monoinsaturado derivado de metátesis, en donde el alcoxilato de alcohol graso tiene la estructura general:



en donde R es H o alquilo C₂; AO es un grupo oxialquileo; y n, que es el número promedio de grupos oxialquileo, tiene un valor dentro del intervalo de 1 a 50.

65 Se describe también en la presente descripción que el éster de alquilo monoinsaturado, preferentemente, un éster de alquilo C₅-C₃₅, y con mayor preferencia un éster de alquilo inferior monoinsaturado C₁₀-C₁₇, usado como reactivo se deriva

de la metátesis de un aceite natural. Tradicionalmente, estos materiales, particularmente los ésteres de alquilo de cadena corta (*por ejemplo*, 9-decenoato de metilo o 9-dodecenoato de metilo), son difíciles de obtener excepto en cantidades a escala de laboratorio a un costo considerable. Sin embargo, debido a las recientes mejoras en los catalizadores de metátesis, estos ésteres ahora están disponibles a granel a un costo razonable. Por lo tanto, los ésteres monoinsaturados se generan convenientemente por autometátesis de aceites naturales o por metátesis cruzada de aceites naturales con olefinas, preferentemente, α -olefinas, y particularmente etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, y similares.

Como se usa en la presente descripción, "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 apreciará que no es necesario y a menudo es impráctico producir una especie puramente "monoinsaturada", y que las mezclas que comprenden principalmente (pero no exclusivamente) ésteres monoinsaturados, alcoholes, y derivados se contemplan dentro del alcance de la invención.

Se describen ejemplos no limitantes de procedimientos para elaborar ésteres de alquilo inferiores monoinsaturados por metátesis en el documento núm. WO 2008/048522. En particular, los Ejemplos 8 y 9 del documento núm. WO 2008/048522 puede emplearse para producir 9-decenoato de metilo y 9-dodecenoato de metilo. Los procedimientos adecuados también aparecen en la publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos núm. 2011/0113679 y solicitud int. del PCT núms. WO 2012/061093 y WO 2012/061095.

Preferentemente, al menos una porción del éster de alquilo monoinsaturado tiene insaturación " Δ^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, preferentemente, siete carbonos entre el grupo carbonilo del éster y el grupo olefina en C9 y C10. Para los ésteres de C₁₁ a C₁₇, una cadena de alquilo de 1 a 7 carbonos, respectivamente, se une a C10. Preferentemente, la insaturación es al menos 1 % en moles de *trans*- Δ^9 , con mayor preferencia al menos 25 % en moles de *trans*- Δ^9 , con mayor preferencia al menos 50 % en moles de *trans*- Δ^9 , y aún con mayor preferencia al menos 80 % de *trans*- Δ^9 . La insaturación puede ser mayor que 90 % en moles, mayor que 95 % en moles, o incluso 100 % *trans*- Δ^9 . Por el contrario, los ésteres grasos de origen natural que tienen insaturación Δ^9 , por ejemplo, oleato de metilo, usualmente tienen -100 % de isómeros *cis*.

Aunque una alta proporción de geometría *trans* (particularmente geometría *trans*- Δ^9) puede ser deseable en los alcoxilatos de alcoholes grasos insaturados derivados de metátesis de la invención, el experto reconocerá que la configuración y la ubicación exacta del doble enlace carbono-carbono dependerán de las condiciones de reacción, la selección del catalizador, y otros factores. Las reacciones de metátesis se acompañan comúnmente de isomerización, lo que puede o no ser deseable. Ver, por ejemplo, G. Djigoué y M. Meier, Appl. Catal., A 346 (2009) 158, especialmente la Fig.3. Por lo 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 permitirle al experto en la técnica inducir la migración del doble enlace para obtener una proporción menor de producto que tenga una geometría *trans*- Δ^9 .

Una proporción elevada de contenido de isómeros *trans* (con relación a la configuración habitual *cis* del éster monoinsaturado natural) imparte diferentes propiedades físicas a los alcoxilatos de alcoholes grasos insaturados, que incluyen, por ejemplo, forma física modificada, intervalo de fusión, compactabilidad, y otras propiedades importantes. Estas diferencias deberían permitir a los formuladores que usan alcoxilatos de alcoholes grasos insaturados una mayor libertad o una elección más amplia a medida que los usan 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 correspondientes alcoxilatos de alcoholes grasos saturados. Dado que la cristalinidad se interrumpe por la presencia de un doble enlace carbono-carbono, los alcoxilatos monoinsaturados suelen tener viscosidades más bajas que sus análogos saturados. Además, los alcoxilatos pueden concentrarse y formularse a niveles de activos más altos, a veces mucho más altos, que sus contrapartes saturadas. Por ejemplo, un etoxilato de alcohol saturado podría permitir un nivel máximo de 30 % en peso de activos para dar un líquido fluido, mientras que un etoxilato de alcohol 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 costos sustanciales. Los alcoxilatos monoinsaturados también son más eficaces como compatibilizadores para tensioactivos u otros componentes en los productos totalmente formulados. Para obtener evidencia de las ventajas de usar un alcoxilato de alcohol graso monoinsaturado, ver los resultados del estudio de microscopía que se analizan más abajo y se resumen en la Tabla 4.

La microscopía revela que los alcoxilatos monoinsaturados tienen fases isotrópicas y lamelares en un intervalo más amplio de niveles de activos en comparación con sus análogos saturados. Este atributo puede ampliar la libertad de formulación para muchas aplicaciones de uso final. Por tanto, en una variante, la invención es un etoxilato de alcohol graso monoinsaturado de acuerdo con el primer aspecto que tiene al menos una fase transparente isotrópica en un intervalo de niveles de activos aumentados en comparación con el de un análogo saturado del etoxilato de alcohol graso

monoinsaturado. Preferentemente, el etoxilato de alcohol graso monoinsaturado de acuerdo con el primer aspecto comprende fases isotrópicas y/o lamelares a cualquier nivel de activos de 0 a 100 %. Con mayor preferencia, el etoxilato de alcohol graso monoinsaturado de acuerdo con el primer aspecto comprende una fase transparente isotrópica a cualquier nivel de activos de 0 a 100 %.

Los ésteres monoinsaturados derivados de metátesis adecuados se derivan de ácidos carboxílicos. Se describe también en la presente descripción que los ésteres se derivan de ácidos carboxílicos C_5 - C_{35} , con mayor preferencia de ácidos carboxílicos C_{10} - C_{17} . Ejemplos de estos incluyen ésteres derivados del 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.

Usualmente, la metátesis cruzada o autometátesis del aceite natural va seguida de la separación de una corriente de olefinas de una corriente de aceite modificada, típicamente mediante la extracción o destilación de las olefinas más volátiles. La corriente de aceite modificado se hace reaccionar después con un alcohol inferior, típicamente metanol, para dar glicerina y una mezcla de ésteres alquílicos. Esta mezcla incluye normalmente ésteres de alquilo C_6 - C_{22} saturados, predominantemente ésteres de alquilo C_{16} - C_{18} , que son esencialmente espectadores en la reacción de metátesis. El resto de la mezcla de productos depende de si se usa metátesis cruzada o 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_{10} y uno o más coproductos de alquilo insaturados de C_{11} a C_{17} en adición al subproducto de glicerina. El producto C_{10} insaturado terminalmente se acompaña de diferentes coproductos en dependencia de qué α -olefina(s) se use(n) como reactivo(s) de metátesis cruzada. De esta forma, el 1-butenio da un éster de alquilo insaturado C_{12} , el 1-hexeno da un éster de alquilo insaturado C_{14} , y así sucesivamente. Los ésteres de alquilo insaturados se separan fácilmente entre sí y se purifican fácilmente mediante destilación fraccionada. Estos ésteres de alquilo inferiores son excelentes materiales de partida para elaborar el alcoxilato de alcohol graso de acuerdo con el primer aspecto.

Se conocen bien los aceites naturales adecuados para su 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 altos, derivados de los aceites y combinaciones de estos. Por lo 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 pennycress, aceite de camelina, sebo, manteca de cerdo, grasa de ave, aceite de pescado, y similares. El aceite de soja, el aceite de palma, el aceite de colza y las mezclas de estos son los aceites naturales preferidos.

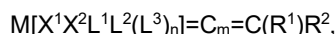
Los aceites producidos mediante el uso de microorganismos obtenidos mediante bioingeniería pueden usarse como materia prima. También pueden usarse aceites modificados genéticamente, por ejemplo, aceite de soja de alto oleato o aceite de algas modificado genéticamente. Los aceites naturales preferidos 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 lo tanto, los aceites naturales preferidos particularmente incluyen aceite de soja, aceite de palma, aceite de algas y aceite de colza.

Puede usarse 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 él. Cuando un aceite natural se hidrogena parcialmente o se modifica por fermentación, el sitio de insaturación puede migrar a una variedad de posiciones en la cadena principal de hidrocarburo del resto de éster graso. Debido a esta tendencia, cuando el aceite natural modificado experimenta autometátesis o metátesis cruzada con la olefina, los productos de reacción tendrán una distribución diferente y más amplia generalmente 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 modalidades, 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 olefinas internas o α que tienen uno o más dobles enlaces carbono-carbono. Pueden usarse mezclas de olefinas. Preferentemente, la olefina es una α -olefina C_2 - C_{10} monoinsaturada, con mayor preferencia una α -olefina C_2 - C_8 monoinsaturada. Las olefinas preferidas también incluyen olefinas internas C_4 - C_9 . Por lo tanto, las olefinas adecuadas para su 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 estos.

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 experimenta autometátesis, pero se usan generalmente los mismos tipos de catalizadores. Los catalizadores de metátesis homogéneos adecuados incluyen combinaciones de un haluro de un metal de transición u oxo-haluro (por ejemplo, $WOCl_4$ o WCl_6) con un cocatalizador alquilante (por ejemplo, Me_4Sn). Los catalizadores homogéneos preferidos son complejos de alquilideno (o carbeno) 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^1 , L^2 , y L^3 son ligandos neutros donadores de electrones, n es 0 (de manera que L^3 puede no estar presente) o 1, m es 0, 1 o 2, X^1 y X^2 son ligandos aniónicos, y R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de H, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomo, hidrocarbilo que contiene heteroátomo sustituido y grupos funcionales. Dos o más de X^1 , X^2 , L^1 , L^2 , L^3 , R^1 y R^2 puede formar un grupo cíclico y uno cualquiera de esos grupos puede unirse a un soporte.

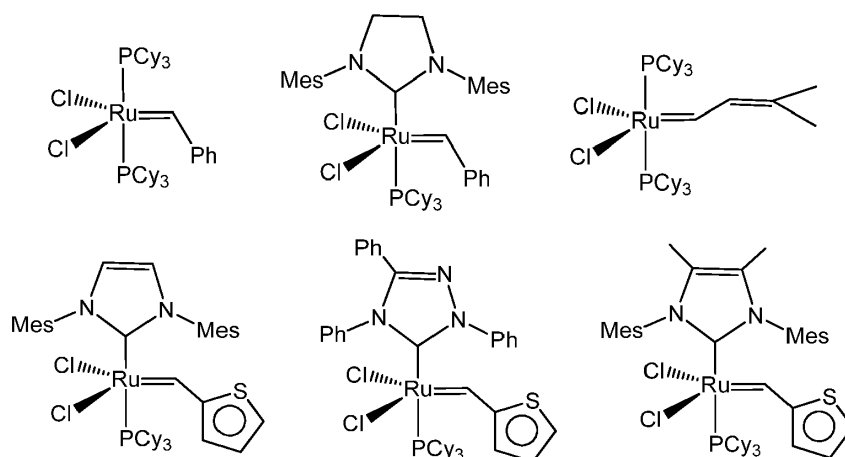
Los catalizadores de Grubbs de primera generación entran en esta categoría donde $m=n=0$ y se realizan selecciones particulares para n, X^1 , X^2 , L^1 , L^2 , L^3 , R^1 y R^2 como se describe en la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos núm. 2010/0145086 ("la publicación '086").

Los catalizadores de Grubbs de segunda generación también tienen la fórmula general descrita anteriormente, pero L^1 es un ligando de carbeno donde el carbono de carbeno se flanquea por átomos de N, O, S o P, preferentemente, por dos átomos de N. Usualmente, el ligando de carbeno es parte de un grupo cíclico. Los ejemplos de catalizadores de Grubbs de segunda generación adecuados también aparecen en la publicación '086.

En otra clase de catalizadores de alquilideno adecuados, L^1 es un donador neutral de electrones de coordinación fuerte como en los catalizadores de Grubbs de primera y segunda generación, y L^2 y L^3 son ligandos de donadores neutrales de electrones de coordinación débil en forma de grupos heterocíclicos sustituidos opcionalmente. Por lo tanto, L^2 y L^3 son piridina, pirimidina, pirrol, quinolina, tiofeno, o similares.

Aún en otra clase de catalizadores de alquilideno adecuados, se usa un par de sustituyentes para formar un ligando bi o tridentado, tal como una bifosfina, dialcóxido o alquildicetonato. Los catalizadores de Grubbs-Hoveyda son un subconjunto de este tipo de catalizador en el cual L^2 y R^2 se enlazan. Típicamente, un oxígeno o nitrógeno neutro se coordina con el metal a la vez que además se une a un carbono que es α -, β - o γ - con respecto al carbono carbeno para proporcionar el ligando bidentado. En la publicación '086 aparecen ejemplos de catalizadores de Grubbs-Hoveyda adecuados.

Las estructuras más abajo proporcionan solo algunas ilustraciones de catalizadores adecuados que pueden usarse:



Los catalizadores heterogéneos adecuados para el uso en la reacción de autometátesis o metátesis cruzada incluyen ciertos compuestos de renio y molibdeno como se describe, por ejemplo, por J.C. Mol en Green Chem. 4 (2002) 5 en pág. 11-12. Ejemplos particulares son 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 $MoCl_5$ o $MoCl_3$ sobre sílice activada por tetraalquilestaños.

Para ejemplos adicionales de catalizadores adecuados para la autometátesis o metátesis cruzada, ver la patente de Estados Unidos núm. 4,545,941. Ver también J. Org. Chem. 46 (1981), pág. 1821; J.Catal. 30 (1973), pág. 118; Appl. Catal. 70 (1991), pág. 295; Organometallics 13 (1994), pág. 635; Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization by Ivin and Mol (1997), y Chem. & Eng. News 80(51), 23 de diciembre de 2002, pág. 29, que también describen catalizadores de metátesis útiles. Ejemplos ilustrativos de catalizadores adecuados incluyen catalizadores de carbeno de rutenio y osmio como se describe en las patentes de EE.UU. núms. 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 la publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos núm. 2009/0264672 A1, y PCT/US2008/009635, págs. 18-47. Varios catalizadores de

metátesis que pueden emplearse ventajosamente en reacciones de metátesis se fabrican y venden por Materia, Inc. (Pasadena, CA) y Evonik Degussa GmbH (Hanau, Alemania).

Se describe también en la presente descripción que los alcoholes grasos insaturados (también denominados en lo sucesivo simplemente "alcoholes insaturados") se obtienen al hacer reaccionar un éster de alquilo monoinsaturado derivado de metátesis, preferentemente, un éster de alquilo monoinsaturado C₅-C₃₅, y con mayor preferencia un éster de alquilo inferior monoinsaturado C₁₀-C₁₇, con un agente reductor. Por "éster de alquilo inferior", nos referimos a un éster derivado de un alcohol de C₁ a C₁₀, preferentemente, un alcohol C₁-C₆, con mayor preferencia un alcohol C₁-C₄, y con la máxima preferencia metanol o etanol. Por lo tanto, el éster de alquilo inferior es con la máxima preferencia un éster metílico o etílico. Pueden generarse ésteres de alquilo inferiores adecuados mediante la transesterificación de 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 después de la transesterificación del componente de aceite modificado con un alcohol inferior en condiciones básicas, proporciona una mezcla de ésteres de alquilo inferiores insaturados. La mezcla de ésteres de alquilo inferiores insaturados puede purificarse para aislar ésteres de alquilo particulares antes de elaborar los alcoholes insaturados y los alcoxilatos de la invención.

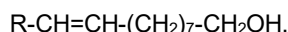
La reducción de ésteres de alquilo monoinsaturados derivados de metátesis para producir los alcoholes insaturados se realiza mediante el uso de catalizadores y procedimientos bien conocidos. El agente reductor es típicamente un agente reductor hidruro (borohidruro de sodio, hidruro de litio y aluminio, o similares) o hidrógeno molecular en combinación con un catalizador de metal, frecuentemente cobre y/o zinc en combinación con cromo (ver, por ejemplo, las patentes de EE.UU. núm. 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 usan catalizadores de metales de transición para convertir los ésteres de alquilo inferiores en alcoholes, puede inducir algún grado de isomerización o migración del doble enlace carbono-carbono desde su posición original. Además, debido a que los catalizadores de hidrogenación de ésteres no siempre son completamente selectivos, una proporción de los dobles enlaces carbono-carbono podrían hidrogenarse durante la reducción del éster, lo que resulta en un producto mixto que puede tener alcoholes grasos saturados en adición a los alcoholes grasos insaturados deseados. El experto puede controlar el grado de insaturación en cualquier cantidad deseada.

Nota general con respecto a estructuras químicas:

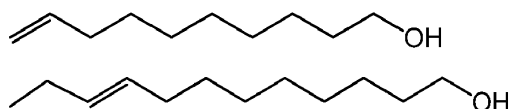
Como reconocerá el experto en la técnica, los productos elaborados de acuerdo con la invención son típicamente mezclas de isómeros *cis* y *trans*. Excepto que se indique de cualquier otra manera, todas las representaciones estructurales proporcionadas en la presente descripción muestran solo un isómero *trans*. El experto en la técnica entenderá que esta convención se usa solo por conveniencia, y que se entiende una mezcla de isómeros *cis* y *trans*, a menos que el contexto lo indique de cualquier otra manera. Las estructuras que se muestran a menudo se refieren a un producto principal que puede acompañarse de una proporción menor de otros componentes o isómeros posicionales. Por lo tanto, las estructuras proporcionadas representan productos probables o predominantes.

Las composiciones de alcoholes grasos tienen la estructura general:



en donde R es H o alquilo C₂.

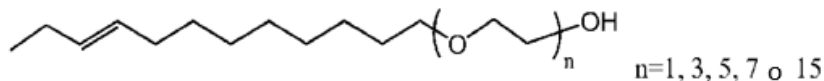
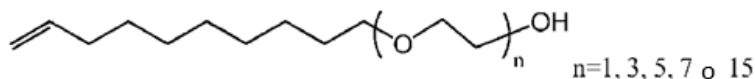
Algunos ejemplos específicos de alcoholes insaturados basados en C₁₀ y C₁₂ usados para elaborar alcoxilatos inventivos aparecen a continuación:



Los alcoxilatos de la invención se preparan mediante la alcoxilación de las composiciones de alcoholes grasos monoinsaturados.

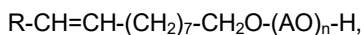
Los alcoholes grasos insaturados pueden alcoxilarse mediante el uso de técnicas bien conocidas. Por ejemplo, el alcohol graso insaturado puede alcoxilarse al hacerlo reaccionar con óxido de etileno, óxido de propileno o una combinación de estos para producir un alcoxilato. Las alcoxilaciones suelen catalizarse por una base (por ejemplo, KOH), pero también pueden usarse otros catalizadores, como los complejos de cianuro de metal doble (ver la patente de EE.UU. núm. 5,482,908). Las unidades de oxialquilenos pueden incorporarse al azar o en bloques. Preferentemente, el alcohol graso se etoxila con óxido de etileno.

Algunos ejemplos específicos de etoxilatos basados en alcoholes insaturados C₁₀ y C₁₂ aparecen a más abajo:



En una variante, se prepara un alcoxilato monoinsaturado al hacer reaccionar un alcohol (o alcóxido) monoinsaturado con uno o más óxidos de alquileo. Como se muestra en los ejemplos siguientes, puede producirse fácilmente una serie de productos con diferentes grados de alcoxilación mediante el uso de 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. (Ver, *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 lo tanto, el alcoxilato de alcohol graso elaborado a partir de la composición de alcohol monoinsaturado tiene la estructura general:



en donde R es H o alquilo C_2 ; AO es un grupo oxialquileo, preferentemente, oxietileno; y n, que es el número promedio de grupos oxialquileo, tiene un valor dentro del intervalo de 1 a 50, preferentemente, de 1 a 20.

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

La invención incluye un proceso para elaborar el alcoxilato de alcohol graso de acuerdo con el primer aspecto, que comprende reducir un éster de alquilo monoinsaturado C_{10} o C_{12} derivado de metátesis para producir una composición de alcohol graso monoinsaturado y alcoxilar la composición de alcohol graso monoinsaturado con uno o más óxidos de alquileo para producir un alcoxilato de alcohol graso de acuerdo con el primer aspecto. Ya se describieron reactivos y procesos adecuados para efectuar la reducción.

La invención proporciona composiciones que comprenden al menos un alcoxilato de alcohol graso insaturado de acuerdo con el primer aspecto. La composición puede ser un sistema acuoso o proporcionarse en otras formas. Los alcoxilatos de alcoholes grasos insaturados de acuerdo con el primer aspecto pueden incorporarse en diversas formulaciones y usarse como tensioactivos, emulsionantes, agentes para el tacto de la piel, formadores de película, modificadores reológicos, solventes, agentes de liberación, biocidas, potenciadores de biocidas, acondicionadores, dispersantes, hidrótopos, o similares. Tales formulaciones pueden usarse en aplicaciones de uso final que incluyen, entre otras: cuidado personal; productos de limpieza para el hogar, industriales e institucionales; aplicaciones en campos petroleros; recuperación mejorada de petróleo; espumantes de yeso; recubrimientos, adhesivos y selladores; y formulaciones agrícolas.

Por lo tanto, los alcoxilatos de alcohol graso insaturado de acuerdo con el primer aspecto pueden usarse en 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 húmedas, productos de limpieza para bebés, cremas/lociones, productos para el tratamiento del cabello, antitranspirantes, y desodorantes.

Las aplicaciones de limpieza incluyen, entre otras, limpiadores domésticos, desengrasantes, higienizantes y desinfectantes, detergentes para lavado líquidos y en polvo, detergentes líquidos para trabajo pesado, detergentes líquidos para trabajo ligero, limpiadores de superficies duras y blandas para el hogar, detergentes para lavavajillas, abrillantadores, aditivos para lavado, limpiadores de alfombras, tratamientos localizados, 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 edificios, limpiadores de vidrio, eliminadores de grafiti, limpiadores de concreto, limpiadores de piezas de metal/máquinas, y limpiadores de servicio de alimentos.

En aplicaciones de espumas especiales (extinción de incendios, tableros de cemento, yeso, hormigón), los alcoxilatos de alcoholes grasos de acuerdo con el primer aspecto y derivados funcionan como espumantes, agentes humectantes, y agentes de control de espuma.

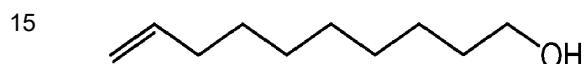
En pinturas y recubrimientos, los alcoxilatos de alcoholes grasos de acuerdo con el primer aspecto se usan como solventes, agentes coalescentes, tensioactivos, o aditivos para la polimerización en emulsión.

En aplicaciones de campos petroleros, los alcoxilatos de alcoholes grasos de acuerdo con el primer aspecto pueden usarse para el transporte, producción, estimulación de petróleo y gas, recuperación mejorada de petróleo, y como componentes de fluidos de perforación.

5 En aplicaciones agrícolas, los alcoxilatos de alcoholes grasos de acuerdo con el primer aspecto se usan como solventes, dispersantes, tensioactivos, emulsionantes, agentes humectantes, inertes de la formulación, o adyuvantes. Como se demuestra en los ejemplos más abajo, los alcoxilatos de alcoholes grasos de acuerdo con el primer aspecto son excepcionalmente útiles como solventes y como emulsionantes no iónicos para composiciones agrícolas.

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

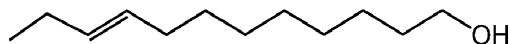
Reducción de 9-decenoato de metilo a 9-decen-1-ol (A10-1)



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/CO₂. 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 adiciona gota a gota a la suspensión de LAH a una velocidad 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 la adición continúa. 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 la agitación durante 30 min. El análisis por ¹H NMR muestra la conversión completa del éster en el alcohol deseado.

Se adiciona lentamente agua desionizada (135 g) a través del embudo de adición mientras se mantiene la temperatura por debajo de 20 °C. El desprendimiento de hidrógeno parece cesar después de adicionar aproximadamente la mitad del agua. La viscosidad de la mezcla aumenta, pero permanece agitable. El matraz se retira del baño de enfriamiento, y se adiciona hidróxido de sodio acuoso (NaOH acuoso al 15 %, 135 g). Durante esta adición, la mezcla de reacción se espesa y se convierte rápidamente en una suspensión inamovible que debe romperse con una espátula. La adición de la solución de NaOH restante se realiza sin incidentes. Después de la adición de NaOH al 15 %, se adiciona agua desionizada (3 x 135 g). La suspensión se agita durante 20 min y después se deja reposar durante la noche a temperatura ambiente. La mezcla se filtra a través de un embudo Buchner y la torta de filtración se lava con THF adicional (2 X 500 mL) y después acetona (2 X 500 mL). Los filtrados se combinan y concentran. El análisis por ¹H NMR del aceite restante revela un producto de alcohol limpio. El alcohol crudo se transfiere a un matraz de fondo redondo y se calienta hasta 50 °C. Se aplica lentamente vacío total para eliminar los volátiles de bajo punto de ebullición. El producto crudo restante después se destila al vacío, y se recolecta 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 KOH/g de muestra; valor de yodo: 162,2 g de I₂/100 g de muestra. ¹H NMR (δ, CDCl₃): 5,8 (CH₂=CH-); 4,95 (CH₂=CH-); 3,6 (-CH₂-OH). El procedimiento se repite cuatro veces con el uso de 1 kg de éster en cada reducción.

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



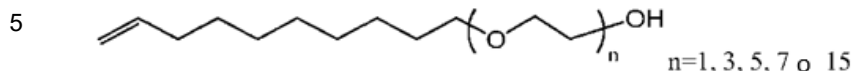
50 El procedimiento usado para preparar A10-1 generalmente se sigue mediante el uso de THF (3 L), gránulos de hidruro de litio y aluminio (116 g), y 9-dodecenoato de metilo (1000 g en total).

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

60 El procedimiento se repite cinco veces con el uso de 1 kg de 9-dodecenoato de metilo para cada corrida, y los productos de alcohol crudo 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 de GC): 99,4 %. Valor de hidroxilo: 302,8 mg de KOH/g de muestra; valor de yodo: 133,2 g de I₂/100 g de muestra. ¹H NMR (δ, CDCl₃): 5,4 (-CH=CH-); 3,6 (-CH₂-OH); 0,9 (CH₃-).

Se producen muestras adicionales de 9-dodecen-1-ol mediante la reducción del 9-dodecenoato de metilo mediante el uso de un catalizador de Zn-Cr en un proceso de lecho fijo. El producto proporciona datos analíticos satisfactorios.

Etoxicación 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)



Las etoxicaciones se realizan secuencialmente mediante el uso de un reactor para preparar etoxilatos de alcohol insaturados 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 adiciona 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 hasta 105-115 °C bajo vacío total y se mantienen durante 4 h con un burbujeo de nitrógeno. Se libera el vacío, y una muestra extraída tiene un contenido de agua del 0,04 %.

El resto del suministro de alcohol catalizado seco (3332,0 g) se calienta hasta 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 hasta 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 I₂/100 g de muestra; polietilenglicol: 0,13 %. ¹H NMR (δ, d₄-MeOH): 5,8 (CH₂=CH-); 4,9 (CH₂=CH-); 3,65-3,45 (-CH₂-CH₂-OH).

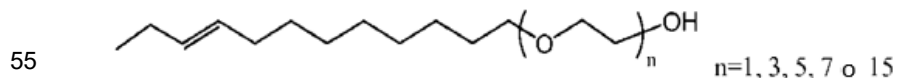
El contenido del reactor (3082,0 g) se recalienta hasta 150 °C y el reactor se ventila con nitrógeno como se describió anteriormente. Se adiciona óxido de etileno (1340,0 g, 2 moles adicionales por mol de iniciador; 3 moles de EO por mol de 9-decen-1-ol cargado) al suministro a 145-160 °C. Después de la digestión 1 h a 150-160 °C, la mezcla se enfría hasta 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 I₂/100 g de muestra; polietilenglicol: 0,24 %. ¹H NMR (δ, d₄-MeOH): 5,8 (CH₂=CH-); 4,9 (CH₂=CH-); 3,65-3,45 (-CH₂-CH₂-O-).

El contenido del reactor (3188,7 g) se recalienta hasta 150 °C como se describió anteriormente. Se adiciona óxido de etileno (970 g, 2 moles adicionales por mol de iniciador; 5 moles de EO por mol de 9-decen-1-ol cargado) al suministro a 145-160 °C. Después de la digestión 1 h a 150-160 °C, la mezcla se enfría hasta 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 I₂/100 g de muestra; polietilenglicol: 0,29 %. ¹H NMR (δ, d₄-MeOH): 5,8 (CH₂=CH-); 4,9 (CH₂=CH-); 3,65-3,45 (-CH₂-CH₂-O-).

El contenido del reactor (2880,8 g) se recalienta hasta 150 °C como se describió anteriormente. Se adiciona óxido de etileno (670 g, 2 moles adicionales por mol de iniciador; 7 moles de EO por mol de 9-decen-1-ol cargado) al suministro a 145-160 °C. Después de la digestión 1 h a 150-160 °C, la mezcla se enfría hasta 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 I₂/100 g de muestra; polietilenglicol: 0,27 %. ¹H NMR (δ, d₄-MeOH): 5,8 (CH₂=CH-); 4,9 (CH₂=CH-); 3,65-3,45 (-CH₂-CH₂-O-).

El contenido del reactor (2249,7 g) se recalienta hasta 150 °C. Se adiciona 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 la digestión 1 h a 150-160 °C, la mezcla se enfría hasta 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 I₂/100 g de muestra; polietilenglicol: 1,18 %. ¹H NMR (δ, d₄-MeOH): 5,8 (CH₂=CH-); 4,9 (CH₂=CH-); 3,65-3,45 (-CH₂-CH₂-O-).

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)



Las etoxicaciones se realizan secuencialmente mediante el uso de un reactor para preparar etoxilatos de alcohol insaturados 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 usado para elaborar los productos correspondientes a partir de 9-decen-1-ol. Por lo tanto, se carga 9-dodecen-1-ol (3682,6 g) en un reactor de presión de 2,5 L. Se adiciona KOH líquido (45 %, 34,0 g). El reactor se cierra herméticamente y se calienta hasta 100 °C bajo nitrógeno con agitación. A ~100 °C, se aplica vacío para eliminar el agua. El contenido se calienta adicionalmente hasta 115 °C bajo vacío total y se mantiene durante 3 h con un burbujeo de nitrógeno. Se libera el vacío, y una muestra extraída tiene un contenido de agua del 0,03 %.

El resto del suministro de alcohol catalizado seco (3584,5 g) se calienta hasta 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 hasta 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 I₂/100 g de muestra; polietilenglicol: 0,26 %. ¹H NMR (δ, CDCl₃): 5,3 (-CH=CH-); 3,7-3,4 (-CH₂-CH₂-O-); 0,9 (CH₃-).

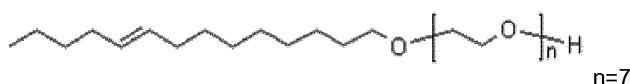
El contenido del reactor (3267,8 g) se recalienta a 150 °C y el reactor se ventila con nitrógeno como se describió anteriormente. Se adiciona óxido de etileno (1250 g, 2 moles adicionales por mol de iniciador; 3 moles de EO por mol de 9-dodecen-1-ol cargado) al suministro a 145-160 °C. Después de la digestión 1 h a 150-160 °C, la mezcla se enfría hasta 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 I₂/100 g de muestra; polietilenglicol: 0,57 %. ¹H NMR (δ, CDCl₃): 5,3 (-CH=CH-); 3,7-3,4 (-CH₂-CH₂-O-); 0,9 (CH₃-).

El contenido del reactor (3298,0 g) se recalienta hasta 150 °C como se describió anteriormente. Se adiciona óxido de etileno (915 g, 2 moles adicionales por mol de iniciador; 5 moles de EO por mol de 9-dodecen-1-ol cargado) al suministro a 145-160 °C. Después de la digestión 1 h a 150-160 °C, la mezcla se enfría hasta 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 I₂/100 g de muestra; polietilenglicol: 0,42 %. ¹H NMR (δ, d₄-MeOH): 5,4 (-CH=CH-); 3,7-3,4 (-CH₂-CH₂-O-); 0,95 (CH₃-).

El contenido del reactor (3042,1 g) se recalienta hasta 150 °C como se describió anteriormente. Se adiciona óxido de etileno (660 g, 2 moles adicionales por mol de iniciador; 7 moles de EO por mol de 9-dodecen-1-ol cargado) al suministro a 145-160 °C. Después de la digestión 1 h a 150-160 °C, la mezcla se enfría hasta 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 I₂/100 g de muestra; polietilenglicol: 0,44 %. ¹H NMR (δ, d₄-MeOH): 5,4 (-CH=CH-); 3,7-3,4 (-CH₂-CH₂-O-); 0,95 (CH₃-).

El contenido del reactor (2155,1 g) se recalienta hasta 150 °C. Se adiciona 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 la digestión 1 h a 150-160 °C, la mezcla se enfría hasta 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 I₂/100 g de muestra; polietilenglicol: 1,2 %. ¹H NMR (δ, d₄-MeOH): 5,4 (-CH=CH-); 3,7-3,4 (-CH₂-CH₂-O-); 0,95 (CH₃-).

El procedimiento de etoxilación usado para elaborar A12-13 generalmente se sigue con el uso de 9-tetradecen-1-ol para producir **A14-8** (compuesto comparativo), un etoxilato de alcohol C14 (7 EO):



Se usa una estrategia de etoxilación similar para preparar A12-21, un etoxilato de alcohol C12 (9 EO) y **A12-22**, un etoxilato de alcohol C12 (30 EO), a partir de 9-dodecen-1-ol.

Productos agrícolas: emulsionantes no iónicos

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

Serie de solventes aromáticos

Preparación de las muestras: Ninate® 60E (alquilbencenosulfonato de calcio, Stepan) y la muestra de ensayo se agitan hasta que estén homogéneos. Si es necesario, el tensioactivo no iónico se funde en un horno a 50-60 °C antes de su combinación con Ninate 60E. Los controles 1-3 se realizan mediante el uso de Toximul 8240 en las cantidades indicadas en lugar de la muestra no iónica.

Formulaciones

1. Bifentrina, 240 g/L (2,99 g), Aromatic 100 (ExxonMobil, 8,05 g), Ninate 60E (0,38 g), y muestra no iónica o Toximul 8240 (0,58 g).
2. 2,4-D éster, 480 g/L (8,90 g), Exxsol® D-110 (ExxonMobil, 2,50 g), Ninate 60E (0,36 g), y muestra no iónica o Toximul 8240 (0,24 g).

3. Tebuconazol, 360 g/L (4,45 g), N-metil-2-pirrolidona (6,35 g), Ninate 60E (0,48 g), muestra no iónica o Toximul 8240 (0,72 g).

Series de solvente Hallcomid

Preparación de las muestras: Los tensioactivos se combinan y se agitan hasta que son homogéneos, con la muestra no iónica fundida si es necesario antes de la combinación. Los controles 1-3 se realizan con el uso de Ninex MT-630F en las cantidades indicadas en lugar de la muestra no iónica.

Formulaciones

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

Prueba de estabilidad de la emulsión

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 usa una pipeta de Mohr para suministrar concentrados de pesticidas/tensioactivos en cada cilindro. Los cilindros se tapan e invierten diez veces, después se dejan reposar durante 0,5, 1, y 24 h mientras se registra la estabilidad en cada momento como tipo y % de separación.

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) bueno: una fina nube de emulsión llega al fondo del cilindro sin separación de ningún tipo.

Los resultados con ambos sistemas de solventes se proporcionan en las Tablas 1A, 1B, 2A, y 2B. Cada muestra indicada en las tablas se considera "buena" en general como un tensioactivo no iónico.

Tabla 1A. Rendimiento como tensioactivo no iónico: Solventes aromáticos

Tabla 1A. Rendimiento como tensioactivo no iónico: Solventes aromáticos							
		34 ppm de agua			1000 ppm de agua		
	pesticida	Spon.	1 h	24 h	Spon.	1 h	24 h
Control 1	Bifentrina	G	2,5 C	3 C, 1 CO, 1 O	G	2 C	2 C, 1 CO, 1 O
	2,4-D	F	2,5 O	5 O	F	4,8 O	5 O
	Tebucon.	F	1,6 C	3 C, 2 OC	G	1,8 C	1,5 C, 2,5 OC
A10-4	Bifentrina	P	7,5 CO	3 O, 3 CO	P	6 O	6 O
	2,4-D	P	4,5 CO	2 O, 1 CO, 2 C	P	3,8 O	4 O
	Tebucon.	P	2 GC	3 GC	P	3 GC	4 GC
A10-7	Bifentrina	P	7 CO	6,5 CO	P	6 O	5 O
	2,4-D	P	4 CO	1 O, 4,5 CO	P	4 O	4 O
	Tebucon.	P	2 GC	3 GC	P	2,5 GC	3 GC
A10-10	Bifentrina	F	NS	3,5 C	F	3 O, 5 CO	4,5 O, 1 CO
	2,4-D	F	1,5 CO	4,1 C	P	4 CO	1 O, 4 CO
	Tebucon.	P	2 CO	2,5 CO	P	2,5 CO	3 CO

ES 2 824 106 T3

A10-13	Bifentrina	F	3 C	5,8 C	G	NS	2,6 O
	2,4-D	G	2,8 C	4,6 C	F	3,9 CO	1 O, 4 CO
	Tebucon.	P	1,5 CO, 0,5 C	2,8 CO	P	2,1 CO	3,5 CO
A10-16	Bifentrina	P	7 C	7 C	P	6 C	4,8 CO
	2,4-D	P	2,6 C	5 C	P	2,8 C	3,9 C
	Tebucon.	P	1 C	3,5 CO	P	1,2 C	2 CO
Espontaneidad: G=bueno; F=regular; P=pobre. Apariencia: C=cremoso; CO=aceite cremoso; O=aceite; GC=crema arenosa; NS=sin separación; OC=crema aceitosa.							
Los números son cantidades en mL.							
El Control 1 reemplaza la muestra de prueba con Toximul 8240 (etoxilato de aceite de ricino).							

Tabla 1B. Rendimiento como tensioactivo no iónico: Solventes aromáticos (cont.)								
	pesticida	34 ppm de agua			1000 ppm de agua			
		Spon.	1 h	24 h	Spon.	1 h	24 h	
30	Control 1	Bifentrina	G	2,5 C	3 C, 1 CO, 1 O	G	2 C	2 C, 1 CO, 1 O
		2,4-D	F	2,5 O	5 O	F	4,8 O	5 O
		Tebucon.	F	1,6 C	3 C, 2 OC	G	1,8 C	1,5 C, 2,5 OC
40	A12-4	Bifentrina	P	8 C	4 O, 1 C	P	5,2 O	5,2 O
		2,4-D	P	6 C	6,7 C	P	4,7 O	4,5 O
		Tebucon.	P	2,3 C	2,5 GC	P	2,3 C	2,7 GC
45	A12-7	Bifentrina	P	8,8 C	6,8 C	P	4,5 O	4,9 O
		2,4-D	P	3,2 C	5,5 C	P	4,2 O	0,8 O, 3,3 CO
		Tebucon.	P	2,3 C	3 GC	P	2,6 C	3,2 GC
55	A12-10	Bifentrina	F	2,3 C	9 C	F	3 O, 4,1 C	4 O, 3 C
		2,4-D	F	0,7 C	3,9 C	P	4,6 CO	0,75 O, 4,3 CO
		Tebucon.	P	2,6 C	4 GC	P	2,1 C	3,2 GC

ES 2 824 106 T3

A12-13	Bifentrina	F	1 C	4,9 C	G	Tr, C	0,5 CO, 1 C
	2,4-D	F	3,5 C	5 C	F	5,2 CO	5 CO
	Tebucon.	P	1,8 C	3 GC, 4 CO	P	2,4 C	3,5 GC
A12-16	Bifentrina	F	5,9 C	6 C	P	5,5 C	5 C
	2,4-D	P	3,9 C	5,3 C	P	2,9 C	4 C
	Tebucon.	F	1,8 CO	3 GC	F	1,9 CO	3 GC
Espontaneidad: G=bueno; F=regular; P=pobre. Apariencia: C=cremoso; CO=aceite cremoso; O=aceite; GC=crema arenosa; OC=crema aceitosa; Tr.=traza.							
Los números son cantidades en mL.							
El Control 1 reemplaza la muestra de prueba con Toximul 8240 (etoxilato de aceite de ricino).							

Tabla 2A. Rendimiento como tensioactivo no iónico: Solvente Hallcomid							
		34 ppm de agua			1000 ppm de agua		
	pesticida	Spon.	1 h	24 h	Spon.	1 h	24 h
Control 2	Bifentrina	G	6 OC	6 O	G	6 OC	6 O
	2,4-D	F	5 C	9,8 C	F	5,5 C	9,5 C
	Tebucon.	G	1 C	4 C	G	1 C	4 C, 4 CO
A10-4	Bifentrina	F	NS	NS	F	Tr. GC, 12 C	3,5 O, 3 CO
	2,4-D	F	6 C	9,5 C	F	6,5 C	8 C
	Tebucon.	F	3 C	6,5 C	F	4 C	5,8 C
A10-7	Bifentrina	F	NS	NS	P	10 CO	3 O, 3 CO
	2,4-D	F	5,6 C	10 C	F	6 C	7,5 C
	Tebucon.	F	2,5 C	5 C	F	3 C	5 C
A10-10	Bifentrina	G	NS	NS	F	6,5 CO	4 O, 2 CO
	2,4-D	F	5 C	9,9 C	F	6 C	8 C
	Tebucon.	F	2 C	5 C	F	3,5 C	2 CO, 5 C
A10-13	Bifentrina	G	NS	NS	F	6,4 CO	6 O
	2,4-D	P	4,5 C	8,2 C	F	5 C	7,8 C
	Tebucon.	F	2,1 C	4,9 C	F	3 C	5,5 C
A10-16	Bifentrina	G	NS	NS	F	5,5 CO	5,4 O
	2,4-D	P	4,4 C	8,5 C	P	4,8 C	7,6 C
	Tebucon.	F	1 C	NS	F	2 C	4,7 C
Espontaneidad: G=bueno; F=regular; P=pobre. Apariencia: C=cremoso; CO=aceite cremoso; O=aceite; GC=crema arenosa; NS=sin separación; OC=crema aceitosa; Tr.=traza.							
Los números son cantidades en mL.							
El Control 2 reemplaza la muestra de prueba con Ninex MT-630F (etoxilato de ácido graso).							

Tabla 2B. Rendimiento como tensioactivo no iónico: Solvente Hallcomid (cont.)							
		34 ppm de agua			1000 ppm de agua		
	pesticida	Spon.	1 h	24 h	Spon.	1 h	24 h
Control 2	Bifentrina	G	6 OC	6 O	G	6 OC	6 O
	2,4-D	F	5 C	9,8 C	F	5,5 C	9,5 C
	Tebucon.	G	1 C	4 C	G	1 C	4 C, 4 CO
A12-4	Bifentrina	G	NS	NS	F	11 C	2 O, 3 CO
	2,4-D	F	6,2 C	8,8 C	F	6,9 C	8,6 C
	Tebucon.	F	3,1 C	5,9 C	F	3,1 C	6 C
A12-7	Bifentrina	G	NS	NS	F	10,2 C	2 O, 3,5 CO
	2,4-D	F	6 C	10 C	F	6,7 C	8,2 C
	Tebucon.	F	2 C	5,1 C	F	2,7 C	4,9 C
A12-10	Bifentrina	G	NS	Tr. C	F	6,1 O	3 O, 2 CO
	2,4-D	P	5,3 C	9,2 C	F	6,8 C	8,7 C
	Tebucon.	F	2,1 C	5,1 C	F	2 C	4,2 C
A12-13	Bifentrina	G	NS	Tr. C	F	5,1 CO	3 O, 2 CO
	2,4-D	P	4,4 C	9,6 C	F	5,2 C	9 C
	Tebucon.	F	1,3 C	4,1 C	G	1,8 C	4,3 C
A12-16	Bifentrina	G	NS	NS	F	6,2 CO	2 O, 3,6 CO
	2,4-D	P	4,5 C	8,5 C	P	4 C	7 C
	Tebucon.	F	1,5 C	3 C	F	1,5 C	3 C
Espontaneidad: G=bueno; F=regular; P=pobre. Apariencia: C=cremoso; CO=aceite cremoso; O=aceite; NS=sin separación; OC=crema aceitosa; Tr.=traza.							
Los números son cantidades en mL.							
El Control 2 reemplaza la muestra de prueba con Ninex MT-630F (etoxilato de ácido graso).							

50 Análisis de solventes químicos: solubilidad activa

La fuerza de solvencia de los posibles solventes agroquímicos se evalúa mediante la identificación del nivel de solubilidad de tres pesticidas estándar en el solvente por porcentaje en peso: Ácido 2,4-D, imidacloprid, y tebuconazol. La prueba se realiza mediante el uso de un vial de 4 mL con un agitador magnético de panel y una muestra de solvente de 2 a 2,2 g pesada con precisión. El material activo también se pesa con precisión antes de la adición. Las cantidades iniciales de material activo son aproximadamente: 2,4-D: 0,3 g; imidacloprid: 0,02 g; tebuconazol: 0,3 g. El solvente y el pesticida activo se combinan, se dejan mezclar durante 1 h a temperatura ambiente y después se inspeccionan para detectar la presencia de material activo no disuelto. Se adiciona material activo adicional en incrementos apropiadamente pequeños hasta que ya no se disuelva completamente. Después esta mezcla se agita durante 24 h a temperatura ambiente, y si el activo se disolvió por completo, se adiciona ingrediente activo adicional y la mezcla se agita otras 24 h a temperatura ambiente. Se registra el porcentaje de solubilidad y el rendimiento se compara con el de un solvente agrícola estándar.

Cuando se sigue el método descrito anteriormente, dos muestras, **A10-7** y **A10-10**, funcionan tan bien como el control en esta prueba. Ver la Tabla 3:

Tabla 3. Pruebas de solventes agrícolas

Solvente	Ácido 2,4-D	Imidacloprid	Tebuconazol
A10-7 (3 EO)	29,5	2,9	13,5
A10-10 (5 EO)	29,8	2,8	13,0
Metil caprilato/caprato	14,8	0,4	10,9
N,N-dimetilcapramida	45,4	4,2	38,8
hidrocarburo aromático	0,6	1,0	4,2
N-metil-2-pirrolidona	39,5	29,3	62,2

Estudio de comportamiento en la fase del tensioactivo:

El comportamiento de la fase se observa mediante el uso de un microscopio de polarización cruzada Olympus BH-2 a 100-400 X y temperatura ambiente (de 20 °C a 22 °C). Los etoxilatos de alcoholes monoinsaturados de la invención se comparan con sus análogos saturados.

Las muestras se preparan mediante la dilución gradual del producto más concentrado con agua desionizada. Cuando la concentración de tensioactivo 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 informado en la Tabla 4 para cada límite de fase está dentro de ± 5 % del límite real.

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 usa para determinar la fase. Para algunas muestras, se usa un reómetro AR 2000 (TA Instruments) para medir la viscosidad a 25 °C para verificar aún más el comportamiento de la fase.

A bajas concentraciones de tensioactivo, generalmente predominan las micelas (esferas o cilindros) orientadas al azar, 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 (10-50 K cP a 25 °C para la fase hexagonal, más alta para la fase cúbica). Por lo tanto, en las fases hexagonal y cúbica, el tensioactivo es difícil de procesar o formular. Aumentar más la concentración de tensioactivo puede generar una fase lamelar, donde las bicapas micelares se separan con agua. Debido a que la fase lamelar es bombeable (1-15K cP a 25 °C), pueden producirse composiciones que tienen altos niveles de activos de tensioactivos. Una concentración adicional del tensioactivo puede conducir a micelas inversas, lo que genera 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 tensioactivos.

Una muestra ideal es isotrópica y transparente en todo el intervalo de niveles activos con baja viscosidad, ya que es más probable que esto evite problemas de procesamiento relacionados con la gelificación o precipitación durante la formulación. Las fases isotrópica opaca, isotrópica mixta y lamelar, y lamelar también se consideran favorables para facilitar el procesamiento y la formulación. Las fases de gel menos favorables incluyen cúbica, hexagonal, y pasta. La presencia de estas fases a un nivel de activos particular sugiere que el procesamiento en o cerca de ese nivel de activos será muy difícil, y puede producirse la precipitación del tensioactivo cuando se use en o cerca de ese nivel de activos.

Los resultados del estudio de microscopía aparecen en la Tabla 4. En general, los resultados demuestran que es más probable que las composiciones monoinsaturadas de la invención tengan una fase isotrópica transparente en la mayoría o en todos los intervalos de activos en comparación con sus análogos saturados (ver, *por ejemplo*, A10-10 o A10-13 versus sus análogos saturados).

Para muestras en las que están presentes las mismas fases, las composiciones monoinsaturadas tienden a tener un intervalo de activos más amplio para la fase más favorable. Ver, *por ejemplo*, A10-7, en el que las fases isotrópicas combinadas (transparente y opaca) son aproximadamente el 50 % del total, y el resto es lamelar; por el contrario, el análogo saturado tiene aproximadamente el 38 % de las fases isotrópicas. Similarmente, en A12-7, la porción isotrópica comprende aproximadamente el 66 % del total, mientras que el análogo saturado tiene aproximadamente el 38 % de las fases isotrópicas.

Es menos probable que las composiciones monoinsaturadas tengan las fases de gel más problemáticas (hexagonal, cúbica y pastosa); cuando están presentes en las composiciones monoinsaturadas, los intervalos tienden a ser más estrechos. Por ejemplo, A10-16 es isotrópico y transparente hasta aproximadamente un 93 % de activos, sin componente cúbico, mientras que su análogo saturado presenta una fase cúbica a niveles intermedios de activos (37-55 %); esto

debería traducirse en una ventaja sustancial en la manipulación y formulación de la composición insaturada. A12-13 y su análogo saturado tienen ambos una fase hexagonal, pero A12-13 tiene regiones isotrópicas más generosas (0-35 %, 57-100 %) y no tiene componente lamelar.

- 5 En resumen, el estudio de microscopía indica que las composiciones monoinsaturadas de la invención ofrecerán ventajas de compatibilidad y procesamiento a los formuladores que usan estos tensioactivos, particularmente cuando se comparan con los análogos saturados.

10

Tabla 4. Comparación de etoxilatos de alcohol monoinsaturados frente a análogos saturados: Región de fase estimada en función del porcentaje de nivel de activos¹

15

	Isotrópico transparente	Isotrópico opaco	Lamelar/ Isotrópico	Lamelar	Hexagonal	Cúbica	Pasta
--	-------------------------	------------------	---------------------	---------	-----------	--------	-------

20

A10-7 (3 EO)	70-100	0-20		20-70			
análogo sat. ²	90-100	0-28		28-90			

25

A10-10 (5 EO)	0-100						
análogo sat.	0-55, 80-100			55-80			

30

A10-13 (7 EO)	0-100						
análogo sat.	0-43, 60-100			43-60			

35

A10-16 (15 EO)	0-93						93-100
análogo sat.	0-37,55-93					37-55	93-100

40

A12-7 (3 EO)	74-100	0-40		40-74			
análogo sat.	90-100	0-28		28-90			

45

A12-10 (5 EO)	0-35, 80-100		35-50	50-80			
análogo sat.	0-30, 83-100		30-40	40-83			

50

A12-13 (7 EO)	0-35, 57-100				35-57		
análogo sat.	0-30, 90-100			67-90	30-67		

55

A12-16 (15 EO)	0-30, 57-60, 70-93				60-70	30-57	93-100
análogo sat.	0-28, 73-93				50-73	28-50	93-100

¹ Todos los exámenes de microscopía se realizan a temperatura ambiente. Los límites de fase son estimaciones.

² Análogos saturados preparados por hidrogenación catalítica.

60

Limpiadores de superficies duras: desengrasantes acuosos

65

Esta prueba mide la capacidad de un producto de limpieza para eliminar la suciedad grasienta de una loseta de vinilo blanco. La prueba está automatizada y usa un aparato de lavabilidad de línea recta Gardner estándar de la industria. Se usa una cámara e iluminación controlada para tomar un video en vivo del proceso de limpieza. La máquina usa 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 puede determinarse un porcentaje de limpieza. Se realizan

un total de 10 pasadas mediante el uso de 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 usa como componente de diferentes formulaciones de control en dependencia de si es aniónica, anfótera, o no iónica.

5 Muestras de prueba no iónicas y anfóteras

Se prepara un limpiador universal diluible neutro a partir de propilenglicol n-propil éter (4,0 g), butilcarbitol (4,0 g), citrato de sodio (4,0 g), Stepanol® WA-Extra PCK (lauril sulfato de sodio, Stepan, 1,0 g), muestra de prueba (0,90 g si es 100 % material activo), y agua desionizada (hasta 100,0 g de solución). La muestra de control para pruebas no iónicas/anfóteras reemplaza la muestra de prueba con Bio-Soft® EC-690 (alcohol etoxilado, nominalmente 90 % de material activo, Stepan, 1,0 g).

Composición del suelo

Las baldosas se ensucian 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 usado (1,5), cemento Portland (17,7), sílice (18), negro molacca (1,5), óxido de hierro (0,3), arcilla bandy black (18), ácido esteárico (2), y ácido oleico (2). El medio oleoso está compuesto por queroseno (12), solvente de 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).

Cinco muestras de etoxilato de alcohol (A10-16, A12-10, A12-13, A12-16, y A12-21) funcionan tan bien como el control en esta prueba (ver Tablas 5 y 6).

Tabla 5. Corridas de control para la prueba de lavabilidad en línea recta de Gardner

	Prom. % limpio 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 20	65,0	70,7	72,2	73,7	74,0
Control 30	73,6	88,2	94,7	96,6	98,0

Tabla 6. Lavabilidad en línea recta de Gardner

Muestras de prueba no iónicas								
			Prom. % limpio					
Muestra	Con. #	Clase compuesta	2	4	6	8	10	Puntuación
A10-16	11	alcohol 15 EO etoxilato	60,2	60,2	60,2	61,2	63,2	igual
A12-10	30	alcohol 5 EO etoxilato	89,2	91,1	92,4	94,6	94,2	igual
A12-13	20	alcohol 7 EO etoxilato	60,2	65,6	67,0	68,2	68,2	igual
A12-16	20	alcohol 15 EO etoxilato	60,2	64,4	65,8	66,7	66,7	igual
A12-21	30	alcohol 9 EO etoxilato	86,2	91,4	91,8	91,2	92,7	igual

Limpieza de telas: Tensioactivo no iónico primario para detergente para ropa económico

Este método evalúa la capacidad de una muestra experimental para funcionar como un tensioactivo no iónico primario en una formulación de detergente para ropa económico que contiene ácido dodecibencenosulfónico neutralizado, un tensioactivo no iónico (tal como un alcohol C₁₂-C₁₅ sintético etoxilado (7 EO)), ácido cítrico, monoetanolamina, trietanolamina, y un conservante. La muestra experimental no iónica reemplaza todo el etoxilato de alcohol en la formulación estándar y se prueba para determinar su detergencia. La fórmula de detergente de lavandería (46 g) se carga en la lavadora, seguida de muestras de tela sucias/manchadas que se adhieren 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 L* a* b*, que se usan 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 para ropa económico de control se prepara a partir de ácido dodecibencenosulfónico neutralizado con hidróxido de sodio (NaLAS, Bio-Soft® S-101, Stepan, 33,9 % de activos, 41,3 % en peso), Bio-Soft® N25-7 (etoxilato de alcohol graso, Stepan, 5,00 % en peso), ácido cítrico (solución acuosa al 50 %, 1,00 % en peso), monoetanolamina (1,00 % en peso), trietanolamina (1,00 % en peso), y agua desionizada más conservante (se completa a 100 % en peso). En el ejemplo experimental, Bio-Soft® N25-7 se reemplaza completamente con una cantidad equivalente de activos de la muestra de prueba.

La formulación se elabora mediante la carga del 90 % de la cantidad total de agua a 50 °C, después con la adición en orden, con mezcla, de solución de ácido cítrico, monoetanolamina, trietanolamina, ácido sulfónico neutralizado, y Bio-Soft® N25-7 o la muestra experimental. El pH se ajusta a 9,5 con una solución acuosa al 25 % de NaOH, y después se adiciona el conservante y el resto del agua.

Se usan 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); 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); sebo tefo (ST), y maquillaje sobre algodón (EMPA 143). Se usan al menos tres muestras de cada tipo por lavado. Las muestras se grapan a las fundas de almohada para lavarlas, y se incluyen fundas de almohada adicionales para completar una carga de seis libras.

El mismo procedimiento se usa para lavar todas las fundas de almohada/muestras, con cuidado de garantizar 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 usa un espectrofotómetro Hunter LabScan® XE para determinar los valores de L^* a^* b^* para calcular el SRI para cada tipo de muestra, y el índice de eliminación de manchas (SRI) se calcula como sigue:

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

$$\Delta SRI = SRI_{\text{muestra}} - SRI_{\text{estándar}}$$

Como se muestra en la Tabla 7, cuatro muestras de prueba (A12-10, A12-13, A12-21, y A14-8 (A14-8 es un compuesto comparativo)) funcionan tan bien como la muestra de control cuando se evalúan como tensioactivo no iónico primario.

Tabla 7. Rendimiento como tensioactivo no iónico primario en una formulación de detergente económico: Valores de $|\Delta SRI|$ frente a Bio-Soft® N25-7

muestra de prueba	Valores de ΔSRI			
	A12-10	A12-13	A12-21	A14-8*
polvo de sebo sobre algodón (DSC)	-1,0	-0,3	0,1	-0,5
polvo de sebo sobre algodón/poliéster (DSCP)	-0,8	-0,4	0,6	-0,2
sebo de vacuno (BT)	2,9	2,6	4,5	0,3
arcilla sobre algodón (CC)	0,2	0,3	0,3	0,9
arcilla sobre algodón/poliéster (CCP)	0,1	-0,2	0,3	0,2
hierba sobre algodón (GC)	-1,7	-1,3	-1,2	0,7
vino tinto sobre algodón (RWC)	-0,5	0,6	0,2	-0,1
arándano sobre algodón (BC)	-0,1	-0,8	0,0	-0,3
café sobre algodón (COFC)	-0,4	0,2	0,2	0,0
cacao sobre algodón (EMPA 112)	1,8	-0,3	1,0	-1,3
sangre/tinta/leche sobre algodón (EMPA 116)	-0,8	-0,9	-0,4	0,5
maquillaje sobre algodón (EMPA 143)	0,4	-0,1	0,3	0,0
sebo tefo (ST)	-0,6	--	0,5	0,6
puntuación general	buena	buena	buena	buena
* Ejemplo comparativo				

Limpieza de telas: Compactación

Esta prueba evalúa la capacidad de una muestra experimental para producir un detergente para ropa concentrado. La muestra se formula en mezclas de tensioactivos que tienen un alto contenido de activos. Se evalúan dos derivados experimentales, A12-13 y A12-21.

En un primer experimento, se prepara una mezcla de tensioactivos de tres componentes. Esta mezcla comprende la muestra experimental (30 % en peso), un alquilbencenosulfonato lineal (15 % en peso), y un alquiléter sulfato (15 % en peso). La apariencia y la viscosidad de la mezcla se comparan con las de mezclas similares de tres componentes en las que un etoxilato de alcohol estándar reemplaza la muestra experimental. Los resultados aparecen en la Tabla 8. Como ilustra la tabla, las mezclas de tensioactivos que contienen **A12-13** o **A12-21** tienen apariencia y viscosidad similares a las de las mezclas de control.

En un segundo experimento, se prepara una mezcla de tensioactivos de dos componentes en la que la muestra experimental y un alquilbencenosulfonato lineal se combinan en una relación de activos de 1:1, y se inicia con una mezcla de activos alta que tiene un aspecto turbio. Se adiciona agua gradualmente y se mezcla con la mezcla de tensioactivos a temperatura ambiente. El porcentaje de activos en el que la mezcla de tensioactivos se vuelve transparente y homogénea a temperatura ambiente se compara con el de una mezcla de control de un etoxilato de alcohol estándar y el alquilbencenosulfonato lineal. Los resultados aparecen en la Tabla 8. Para ambos **A12-13** y A12-21, el nivel de activos en el que la mezcla es transparente y homogénea a temperatura ambiente es comparable al de los estándares.

Basado en los resultados con mezclas de tensioactivos de dos y tres componentes, las muestras experimentales **A12-13** y **A12-21** se puntúan como iguales a los estándares.

Tabla 8. Limpieza de telas: Evaluación de compactación

Tabla 8. Limpieza de telas: Evaluación de compactación		
Mezclas de tres componentes:		
Mezcla con:	Apariencia, 25 °C	Viscosidad (cPs)
A12-13	gel fluido, turbio	5400
A12-21	gel fluido, turbio	5600
etoxilato de alcohol 1	gel fluido, turbio	5200
etoxilato de alcohol 2	gel fluido, turbio	5000
Mezclas de dos componentes:		
Mezcla con:	% de activos cuya mezcla es transparente y homogénea a 25 °C	
A12-13	41	
A12-21	51	
etoxilato de alcohol 1	38	
etoxilato de alcohol 2	48	
Puntuación general versus controles: A12-13 : igual; A12-21 : igual.		

Evaluación de solubilidad: Recuperación de aceite mejorada (EOR)

Los derivados se evalúan como el principal tensioactivo en las formulaciones de control para determinar el probable rendimiento de solubilidad en una aplicación 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 de sodio al 1 %. Se realizan experimentos replicados a cada temperatura con cada muestra. Los resultados aparecen en la Tabla 9.

Tabla 9: Evaluación de solubilidad para aplicaciones EOR			
Muestra	Temperatura (°C)	Soluble?	Comentarios
control	20,7	no	blanco, brumoso
A10-7	20,7	no	blanco, opaco
control	51,5	no	blanco, brumoso
A10-7	51,5	no	blanco, opaco
control	56,1	no	blanco, brumoso
A10-7	56,1	no	blanco, brumoso
Rendimiento general de A10-7 : Igual al control			
Control = etoxilato de alcohol graso			

Desempeño como espumante o aditivo de espuma para aplicaciones especiales de espumado

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

Particularmente para el yeso, para el cual 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. Preferentemente, la desestabilización de la espuma se produce al final del primer minuto en las pruebas de más abajo. A10-13 se identifica como un "buen" desempeño como desestabilizador de espuma de yeso en la Tabla 10 porque permite que este equilibrio se alcance de manera eficaz.

Estabilidad de la espuma: Método de drenaje

Se preparan soluciones de tensioactivo (0,4 % en peso de material activo) mediante la mezcla del tensioactivo con 342 ppm de agua dura. La solución de tensioactivo (100 mL) se transfiere cuidadosamente a una taza de mezcla de acero inoxidable, después se mezcla a alta velocidad (27K rpm) mediante el uso de 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 10. Evaluación como espumante potencial 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	Puntuación	
Control 1	0,25	0,75	2,50	3,75	5,75	7,50	9,50	11,50	--	
Control 2	0,50	1,50	2,00	2,75	4,00	5,00	6,25	7,50	--	
Control 3	0,25	1,00	2,00	3,00	4,00	5,25	6,50	7,50	--	
Espumante A	0,25	1,00	2,25	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	--	
A10-13	0,50	2,25	4,00	6,00	7,50	9,50	11,50	13,25	buena	
Control 1 = óxido de lauramina; Control 2 = cocamidopropil betaína; Control 3 = alquil éter sulfato de amonio										

Desempeño como aditivo de pintura

Formulaciones

Se carga una suspensión de dióxido de titanio (Dupont Ti-Pure® R746) en un recipiente, seguido de agua desionizada y propilenglicol, y el contenido se mezcla (500 rpm). Se adicionan látex (49 % de sólidos) y conservante (Acticide® GA,

producto de Thor). El espesante (Acrysol™ SCT-275, producto de Dow, 0,3 %) se carga lentamente por debajo de la superficie del líquido con una jeringa. El pH se ajusta a 9,0 mediante el uso de una solución de hidróxido de amonio. El lote se mezcla durante 30 min y después se deja reposar durante al menos 2 h. El lote se vuelve a mezclar suavemente y una porción (240 g) se transfiere a un vaso de precipitados de 400 mL. Se adicionan solvente (amida C₁₈, 0,5 % VOC, EPA método 24, 5 % en peso basado en sólidos de látex) y derivado A12-16 (1 % activo basado en sólidos de látex) y se mezclan a 650 rpm. La viscosidad se ajusta a una KU inicial de 90 con más espesante. Se recubre la pintura y se mide la KU final después de 24 h. Su valor cae dentro del intervalo de 93-100 KU y varía de la medida original en no más de 5 KU.

10 Formulación de ejemplo: TiO₂ (base de sólidos): 24,35 % en peso; agua: 46,39 % en peso; propilenglicol 2,59 % en peso; látex (base de sólidos) 22,76 %; hidróxido de amonio: 0,04 % en peso; conservante: 0,10 % en peso; aditivo de control (solvente): 1,14 % en peso; derivado (56 % activo): 0,40 % en peso; espesante: 2,23 % en peso. PVC: 22,1 %. VOC: <50 g/L. KU final: 98,6.

15 Resistencia al fregado húmedo/ASTM 2486 modificado

La prueba de resistencia al fregado húmedo basada en una versión modificada de ASTM-2486-00, método B; modificado al % de pérdida de peso, se realiza para cada formulación de pintura. Las pinturas se aplican a los paneles de plástico Leneta P-121-10N mediante el uso de un aplicador de película húmeda de 0,25 mm (10 mil), 13 cm de ancho y se secan en condiciones ambientales durante cinco días antes de la prueba. Los paneles recubiertos se cortan después en tiras (16,5 cm x 5,7 cm, dos por cada reducción). Las tiras se pesan antes de la prueba. Se colocan dos muestras a la vez en un probador de fregado de Gardner Company con un espacio de aproximadamente 5,08 cm (2") entre las muestras y se pegan con cinta adhesiva para asegurar los paneles a la máquina. Se coloca un espaciador sobre las muestras para mantener la trayectoria del cepillo de fregado y asegurar aún más las muestras. Se inserta en el soporte un cepillo de fregar (8 cm x 3 cm), preconditionado en agua a temperatura ambiente. El compuesto de fregado (10 g, suministrado por Leneta Company como "compuesto de fregado ASTM-2486") se aplica uniformemente al cepillo. Se coloca agua (5 g) en el espacio entre las muestras. Las muestras se prueban a 1200 ciclos. Se reaplica más compuesto de fregado (10 g) y agua (5 g) cada 300 ciclos. Después las tiras se enjuagan con agua tibia y se secan durante 24 h. Las tiras se vuelven a pesar y se determina el % de recubrimiento eliminado.

30 Determinación del brillo - 60°/20° - ASTM D523

Las pinturas se aplican a los paneles de plástico Leneta P-121-10N mediante el uso de un aplicador de película húmeda (13 cm x 0,25 mm (10 mil)) y se secan en condiciones ambientales durante 5 días antes de la prueba. El brillo se mide con un medidor de brillo aceptado por ASTM (Gardco).

Resultados: La muestra **A12-16** funciona tan bien como los tensioactivos de control como un aditivo de pintura (ver la Tabla 11).

40

Tabla 11. Desempeño como aditivo de pintura de látex				
	Brillo 60°	Brillo 20°	% de recubrimiento eliminado, fregar	puntuación
Control 1	48,6	9,4	2,12	--
Control 2	51,6	11,2	2,35	--
A12-16	52,3	11,5	2,30	igual
Control 1: alcohol C ₁₂ saturado (12 EO) etoxilado				
Control 2: alcohol C ₁₂ saturado (15 EO) etoxilado				

50

55 Pantalla de tensioactivo de polimerización en emulsión:

Se carga una caldera de reacción con bicarbonato de sodio (0,50 g), agua (225 g), y látex en 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 L, se combinan y agitan el tensioactivo A12-22 (0,50 % de tensioactivo activo basado en el monómero total) y agua (150 g). 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 adiciona al vaso de precipitados que contiene agua y A12-22 con una velocidad en aumento del agitador y la mezcla resultante se agita durante 10 min o hasta que esté completamente emulsionada para dar una emulsión del monómero. Separadamente, se preparan otras dos mezclas: una mezcla de inyección de iniciador de persulfato de amonio (1,0 g) en agua (20 g), y una mezcla de cosuministro de persulfato de amonio (2,70 g), bicarbonato de sodio (1,50 g), y agua (75 g); la cantidad total de iniciador usada es 0,74 % en base a los monómeros. La inyección de iniciador se carga en la caldera de reacción a 83 °C gota a gota durante 1 min, después se mantiene durante 10 min. Después la emulsión de monómeros se suministra al hervidor a 2,1 mL/min durante 10 min. La velocidad del suministro

65

de la emulsión de monómero se aumenta a 4,2 mL/min y la mezcla de cosuministro se inicia a 0,37 mL/min. El tiempo total de adición es de 3 h, durante las cuales se controlan 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 el calentamiento 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 adiciona un conservante y la mezcla se filtra. Los resultados aparecen en la Tabla 12. El látex formulado mediante el uso de A12-22 se considera igual al control y adecuado para su uso en la formulación de una pintura de látex.

Tabla 12. Evaluación como tensioactivo en polimerización en emulsión

	nivel tensioactivo EP (%)	de en	arrancada inicial	coágulo (%)	resultado congelación/descongelación	de tamaño de partícula (nm)
Control	0,50		rápido	0,03	fluido	276
A12-22	0,50		rápido	< 0,01	fluido	286
A12-22: etoxilato de alcohol C ₁₂ (30 EO).						

REIVINDICACIONES

1. Un alcoxilato de alcohol graso elaborado a partir de una composición de alcohol graso monoinsaturado, en donde la composición de alcohol graso se prepara mediante la reducción de un éster de alquilo monoinsaturado derivado de metátesis, en donde el alcoxilato de alcohol graso tiene la estructura general:

$$R-CH=CH-(CH_2)_7-CH_2O-(AO)_n-H,$$

en donde R es H o alquilo C₂; AO es un grupo oxialquileo; y n, que es el número promedio de grupos oxialquileo, tiene un valor dentro del intervalo de 1 a 50.
2. El alcoxilato de alcohol graso de la reivindicación 1, en donde el éster de alquilo derivado de metátesis tiene al menos 1 % en moles de insaturación *trans*-Δ⁹.
3. El alcoxilato de alcohol graso de la reivindicación 1 o 2, en donde el éster de alquilo se obtiene mediante metátesis cruzada de un aceite natural con una olefina, seguido de separación para eliminar los hidrocarburos insaturados de un componente de aceite modificado, seguido de transesterificación del componente de aceite modificado con un alcohol en condiciones básicas para generar el éster de alquilo, en donde el aceite natural se selecciona, preferentemente, del grupo que consiste en aceite de soja, aceite de palma, aceite de colza, aceite de algas, y mezclas de estos.
4. El alcoxilato de alcohol graso de la reivindicación 1, que es un etoxilato.
5. El etoxilato de alcohol graso de la reivindicación 4, en donde n tiene un valor dentro del intervalo de 1 a 20.
6. Una mezcla que comprende agua y de 1 a 80 % en peso, basado en la cantidad de mezcla, del alcoxilato de alcohol graso de la reivindicación 1 o el etoxilato de alcohol graso de la reivindicación 4.
7. Un proceso que comprende reducir un éster de alquilo monoinsaturado C₁₀ o C₁₂ derivado de metátesis para producir una composición de alcohol graso monoinsaturado, y alcoxilar la composición de alcohol graso monoinsaturado con uno o más óxidos de alquileo para producir un alcoxilato de alcohol graso de la reivindicación 1.
8. Un emulsionante no iónico para composiciones agrícolas, un solvente agrícola, un limpiador acuoso de superficies duras, una composición de aditivo de pintura o recubrimiento, una formulación de detergente para ropa, un espumante, aditivo de espuma o dispersante para uso en yeso, aplicaciones de hormigón o extinción de incendios, o una composición tensioactiva para su uso en la recuperación mejorada de aceite, que comprende el alcoxilato de alcohol graso de la reivindicación 1 o el etoxilato de alcohol graso de la reivindicación 4.