



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 165**

51 Int. Cl.:
C07C 323/52 (2006.01)
C08G 75/00 (2006.01)
C05G 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05723233 .2**
96 Fecha de presentación : **17.02.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1723104**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.11.2006**

54 Título: **Composiciones que contienen azufre y procesos para fabricar las mismas.**

30 Prioridad: **17.02.2004 US 545260 P**
13.04.2004 US 561855 P
13.04.2004 US 561685 P
13.04.2004 US 561614 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.04.2011

73 Titular/es:
CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY L.P.
10001 Six Pines Drive
The Woodlands, Texas 77380, US
AGRIUM

72 Inventor/es: **Refvik, Mitchell D.;**
Hasenberg, Daniel M.;
Brown, Chad W.;
Matson, Michael S.;
Byers, Jim D.;
Solaas, Dale M.;
Hankinson, Michael S.;
Herron, Steven J.;
Carstens, Leslie L. y
Xing, Baozhong

74 Agente: **Fàbrega Sabaté, Xavier**

ES 2 356 165 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).

ES 2 356 165 T3

DESCRIPCIÓN

Composiciones que contienen azufre y procesos para fabricar las mismas.

5 Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica el beneficio de cuatro solicitudes de patente provisional con nº de serie U.S. 60/545.260 depositada el 17 de febrero de 2004; nº de serie U.S. 60/561.614 depositada el 13 de abril de 2004; nº de serie U.S. 60/561.685 depositada el 13 de abril de 2004; y nº de serie U.S. 60/561.855 depositada el 13 de abril de 2004.

10 Antecedentes de la invención

Campo de la invención

15 La invención se refiere a composiciones de éster que contienen tiol que comprenden moléculas de tioéster derivadas de un aceite de origen natural y en general a partir de una reacción de composiciones de éster insaturado y un material capaz de formar un grupo tiol. La invención se refiere también a los procesos para preparar dichas composiciones que contienen tiol y materiales fertilizantes que utilizan composiciones que contienen tiol.

20 Descripción de antecedentes de la técnica

La industria química se esfuerza por fabricar productos, como polímeros, fertilizantes, y combustibles, con materias primas menos costosas que se encuentren en abundancia. Como los combustibles fósiles se agotan lentamente con el tiempo, se están buscando siempre fuentes alternativas como sustitución a los combustibles. Además, la industria química se esfuerza continuamente por producir productos y utilizar materias primas que no dañen el medio ambiente con el fin de reducir posibles peligros y riesgos relacionados con la seguridad y las cuestiones ambientales.

Resumen de la invención

30 La presente invención proporciona composiciones que contienen tiol según las reivindicaciones 1, 11, 14, 20 y 23, y procedimientos para fabricar tales composiciones según las reivindicaciones 4, 5, 17 y 24. Además de las composiciones y los procedimientos para fabricar tales composiciones, según las reivindicaciones 27 y 41 también se proporcionan productos que comprenden tales composiciones y un proceso de producción según la reivindicación 42. Las formas de realización preferentes de la invención se describen en las reivindicaciones dependientes.

35 Como una forma de realización de la presente invención, se proporciona una composición de tioéster. En esta forma de realización, la composición de tioéster incluye moléculas de tioéster que se derivan de un aceite de origen natural y con un promedio de al menos 1,5 grupos éster por molécula de tioéster. Las moléculas de tioéster también tienen un promedio de al menos 1,5 grupos tiol por molécula de tioéster. Las moléculas de tioéster también tienen una relación molar entre sulfuros cíclicos y grupos tiol inferior a 1,5. En una forma de realización preferente, se proporciona una composición de tioéster que comprende moléculas de tioéster con un promedio de al menos 1,5 grupos éster por molécula de tioéster, un promedio de al menos 1,5 grupos tiol por molécula de tioéster, una relación molar entre sulfuros cíclicos y grupos tiol inferior a 1,5, y un promedio superior al 2 por ciento en peso de azufre de tiol.

45 En algunos aspectos, las moléculas de tioéster tienen una relación molar entre sulfuros cíclicos y grupos tiol que oscila entre 0 y 1,0. En algunos aspectos, las moléculas de tioéster tienen un promedio que oscila entre 1,5 y 9 grupos tiol por molécula de tioéster. En algunas formas de realización, las moléculas de tioéster tienen una relación molar entre dobles enlaces carbono-carbono y grupos tiol inferior a 1,5.

50 La cantidad de azufre de tiol o azufre mercaptano contenido en las moléculas de tioéster también puede variar. Por ejemplo, en algunas formas de realización, las moléculas de tioéster tienen un promedio superior al 5 por ciento en peso de azufre de tiol. En otras formas de realización, las moléculas de tioéster tienen un promedio que oscila entre el 8 y el 10 por ciento en peso de azufre de tiol. En algunas formas de realización, las moléculas de tioéster tienen un promedio inferior al 30 por ciento en moles de azufre, que está presente como sulfuros cíclicos. De manera alternativa, las moléculas de tioéster tienen un promedio inferior al 2 por ciento en moles de azufre presente como sulfuros cíclicos.

60 En algunas formas de realización, las moléculas de tioéster se producen a partir de ésteres insaturados con un promedio inferior al 25 por ciento en peso de cadenas laterales que comprenden 3 dobles enlaces carbono-carbono interrumpidos por metileno contiguos. En otro aspecto, más del 40 por ciento de las cadenas laterales totales contenidas de las moléculas de tioéster contienen azufre.

65 Además de la composición de tioéster, se proporciona un proceso para producir la composición de tioéster como otra forma de realización de la presente invención. Para producir la composición de tioéster, se pone en contacto sulfuro de hidrógeno con un aceite de origen natural insaturado que comprende ésteres insaturados con un promedio de al menos 1,5 grupos éster por molécula de éster insaturado. Los ésteres insaturados también tienen un promedio de al menos 1,5 enlaces dobles enlaces carbono-carbono por molécula de éster insaturado. Se hacen reaccionar el sulfuro

ES 2 356 165 T3

de hidrógeno y los ésteres insaturados para producir o formar la composición de tioéster. La composición de tioéster incluye moléculas de tioéster con una relación molar entre sulfuros cíclicos y grupos tiol inferior a 1,5.

5 Las variables de proceso relacionadas con la etapa de hacer reaccionar el sulfuro de hidrógeno y el éster insaturado pueden variarse en formas de realización en la presente invención. En un aspecto, la etapa de hacer reaccionar el sulfuro de hidrógeno y los ésteres insaturados se produce en presencia de un disolvente. En otro aspecto, la etapa de hacer reaccionar el sulfuro de hidrógeno y los ésteres insaturados se produce en ausencia sustancial de disolvente. En algunas formas de realización, la etapa de hacer reaccionar el sulfuro de hidrógeno y los ésteres insaturados se cataliza por un catalizador heterogéneo. De manera alternativa, la reacción del sulfuro de hidrógeno y los ésteres insaturados se inicia por un iniciador de radicales libres o radiación UV. La temperatura a la que se hacen reaccionar el sulfuro de hidrógeno y el éster insaturado puede variarse. En algunas formas de realización, la reacción entre el sulfuro de hidrógeno y los ésteres insaturados se produce a una temperatura superior a -20°C . Como otro ejemplo, el proceso es un proceso continuo y la reacción del sulfuro de hidrógeno y los ésteres insaturados se lleva a cabo en ausencia de disolvente, a una temperatura superior a -20°C , y se inicia por radiación UV. Otros tipos y combinaciones de variables de proceso pueden cambiarse en formas de realización de la presente invención, como entenderán los expertos en la materia.

Otro proceso para producir la composición de tioéster se proporciona como otra forma de realización de la presente invención. En esta forma de realización del proceso, se ponen en contacto el sulfuro de hidrógeno y la composición de éster insaturado. La composición de éster insaturado incluye ésteres insaturados con un promedio de al menos 1,5 grupos éster por molécula de éster insaturado y con un promedio de al menos 1,5 enlaces dobles enlaces carbono-carbono por molécula de éster insaturado. A continuación se hacen reaccionar el sulfuro de hidrógeno y los ésteres insaturados en ausencia sustancial de disolvente para formar la composición de tioéster. La composición de tioéster incluye moléculas de tioéster. La composición de tioéster ventajosamente incluye moléculas de tioéster con una relación molar entre sulfuros cíclicos y grupos tiol inferior a 1,5.

Las variables de proceso relacionadas con la etapa de hacer reaccionar el sulfuro de hidrógeno y el éster insaturado pueden variarse en formas de realización en la presente invención. En un aspecto, la etapa de hacer reaccionar el sulfuro de hidrógeno y los ésteres insaturados se produce en presencia de un disolvente. En otro aspecto, la etapa de hacer reaccionar el sulfuro de hidrógeno y los ésteres insaturados se produce en ausencia sustancial de disolvente. En algunas formas de realización, la etapa de hacer reaccionar el sulfuro de hidrógeno y los ésteres insaturados se cataliza por un catalizador heterogéneo. De manera alternativa, la reacción del sulfuro de hidrógeno y los ésteres insaturados se inicia por un iniciador de radicales libres o radiación UV. La temperatura a la que se hacen reaccionar el sulfuro de hidrógeno y el éster insaturado puede variarse. En algunas formas de realización, la reacción entre el sulfuro de hidrógeno y los ésteres insaturados se produce a una temperatura superior a -20°C .

En formas de realización de la presente invención, la composición de éster insaturado incluye un aceite de origen natural, como se describe en la presente. En algunas formas de realización, la composición de éster insaturado incluye aceite de soja. Otros tipos de composiciones de éster insaturado se describen en la presente.

Las moléculas de tioéster resultantes producidas por este proceso poseen características ventajosas. Por ejemplo, en algunas formas de realización, las moléculas de tioéster tienen una relación molar entre sulfuro de hidrógeno y dobles enlaces carbono-carbono superior a 2. Como otro ejemplo, en otras formas de realización, las moléculas de tioéster tienen un promedio superior al 5 por ciento en peso de azufre de tiol. En algunos aspectos, más del 40 por ciento de las cadenas laterales totales de la molécula de tioéster contienen azufre.

Además de la composición de tioéster, se proporcionan otras composiciones como formas de realización de la presente invención. Por ejemplo, se proporciona una composición de hidroxitioéster según la reivindicación 11 ó 14 como otra forma de realización de la presente invención. La composición de hidroxitioéster incluye moléculas de hidroxitioéster preferentemente con un promedio de al menos 1,5 grupos éster por molécula de hidroxitioéster y con un promedio de al menos 1,5 grupos α -hidroxitiol por molécula de hidroxitioéster.

Como se describe en la presente, los grupos α -hidroxitiol contienen un alcohol o un grupo hidroxil y un grupo tiol dentro del mismo grupo. En formas de realización de la presente invención, los grupos α -hidroxitiol pueden reemplazarse con grupos alcohol y tiol separados. En estas formas de realización, puede utilizarse el mismo número de grupos α -hidroxitiol para los grupos alcohol y tiol separados. Por ejemplo, en algunas formas de realización, las moléculas de hidroxitioéster tienen un promedio de al menos 1,5 grupos α -hidroxitiol. En formas de realización que contienen grupos alcohol y tiol separados, las moléculas de hidroxitioéster contendrían un promedio de al menos 1,5 grupos alcohol y un promedio de al menos 1,5 grupos tiol.

En algunos aspectos, las moléculas de hidroxitioéster tienen un promedio que oscila entre 1,5 y 9 grupos α -hidroxitiol por molécula de hidroxitioéster. En algunas formas de realización, las moléculas de tioéster tienen una relación molar entre dobles enlaces carbono-carbono y grupos tiol inferior a 1,5.

En algunas formas de realización, las moléculas de tioéster son producidas a partir de ésteres insaturados con un promedio inferior al 25 por ciento del peso de cadenas laterales que comprenden 3 dobles enlaces carbono-carbono interrumpidos por metileno contiguos. En otro aspecto, más del 40 por ciento de las cadenas laterales totales contenidas en las moléculas de α -hidroxitioéster contienen azufre.

ES 2 356 165 T3

La cantidad de azufre de tiol contenido en las moléculas de hidroxitioéster es un promedio superior al 5 por ciento en peso de azufre de tiol. En otras formas de realización, las moléculas de hidroxitioéster tienen en promedio que oscila entre el 8 y el 10 por ciento en peso de azufre de tiol.

5 En algunas formas de realización, las moléculas de hidroxitioéster tienen una relación molar entre grupos epóxido y grupos α -hidroxitiol inferior a 2. En otros aspectos, la composición está sustancialmente libre de grupos epóxido.

Además de la composición de hidroxitioéster, se proporciona un proceso para fabricar la composición de hidroxitioéster según la reivindicación 17 como forma de realización de la presente invención. En una forma de realización, se proporciona un proceso para preparar la composición de hidroxitioéster que comprende la etapa de poner en contacto el sulfuro de hidrógeno y una composición de éster insaturado epoxidado. La composición de éster insaturado epoxidado incluye ésteres insaturados epoxidados con un promedio de al menos 1,5 grupos éster por molécula de éster insaturado epoxidado y con un promedio de al menos 1,5 grupos epóxido por molécula de éster insaturado epoxidado. A continuación se hacen reaccionar el sulfuro de hidrógeno y los ésteres insaturados epoxidados para formar la composición de hidroxitioéster.

En formas de realización de la presente invención, la composición de éster insaturado epoxidado incluye un aceite de origen natural epoxidado, como se describe en la presente. En algunas formas de realización, la composición de éster insaturado epoxidado incluye un aceite de soja epoxidado. Otros tipos de composiciones de éster insaturado epoxidado se describen en la presente.

En algunas formas de realización, una relación molar entre sulfuro de hidrógeno y grupos epóxido en los ésteres insaturados epoxidados es superior a 1.

25 En un aspecto, la etapa del sulfuro de hidrógeno y los ésteres insaturados epoxidados se lleva a cabo en presencia de un catalizador.

Se proporciona una composición de tioéster reticulado según la reivindicación 20 como otra forma de realización de la presente invención. La composición de tioéster reticulado incluye oligómeros de tioéster con al menos dos monómeros de tioéster unidos por una unión polisulfuro con una estructura $-S_Q-$, en la que Q es superior a 1. En algunas formas de realización, los oligómeros de tioéster tienen al menos tres monómeros de tioéster unidos por uniones polisulfuro. En otro aspecto, los oligómeros de tioéster tienen de 3 a 20 monómeros de tioéster unidos por uniones polisulfuro.

35 En un aspecto, la composición de tioéster reticulado incluye monómeros de tioéster y oligómeros de tioéster. En algunas formas de realización, los monómeros de tioéster y oligómeros de tioéster tienen un contenido de azufre de tiol total que oscila entre el 0,5 y el 8 por ciento en peso; o de manera alternativa, que oscila entre el 8 y el 15 por ciento en peso. Los oligómeros de tioéster y los monómeros de tioéster combinados pueden tener un peso molecular medio superior a 2.000; o de manera alternativa, en un intervalo de 2.000 a 20.000.

40 Como otra forma de realización de la presente invención, según la reivindicación 23 se proporciona una composición de tioéster reticulado producida mediante el proceso que comprende las etapas de poner en contacto la composición de tioéster con un agente oxidante y hacer reaccionar el tioéster y el agente oxidante para formar oligómeros de tioéster. En esta forma de realización, los oligómeros de tioéster tienen al menos dos monómeros de tioéster unidos por una unión polisulfuro con una estructura $-S_Q-$, en la que Q es superior a 1.

45 Un proceso para producir la composición de tioéster reticulado según la reivindicación 24 también se proporciona como otra forma de realización de la presente invención. En este proceso, una composición de tioéster se pone en contacto y se hace reaccionar con un agente oxidante para formar oligómeros de tioéster con al menos dos monómeros de tioéster unidos por una unión polisulfuro con una estructura $-S_Q-$, en la que Q es superior a 1. En algunas formas de realización, el agente oxidante es peróxido de hidrógeno, oxígeno, o azufre elemental. En un aspecto, el agente oxidante es azufre elemental.

50 En un aspecto, el tioéster es un hidroxitioéster. En otros aspectos, una relación en peso entre azufre elemental y azufre de tiol en las moléculas de tioéster oscila entre 0,5 y 32.

55 La etapa de hacer reaccionar el tioéster y el agente oxidante puede llevarse a cabo a una temperatura que oscila entre 25°C y 150°C. El proceso para producir la composición de tioéster reticulado también puede incluir la etapa de separar el sulfuro de hidrógeno residual de la composición de tioéster reticulado producida. En otro aspecto, la reacción del tioéster y el azufre elemental se cataliza. En algunas formas de realización, el catalizador es una amina.

Es otro objeto de la presente invención proporcionar un material fertilizante novedoso.

65 Es otro objeto de la presente invención proporcionar un proceso novedoso para producir un material fertilizante.

Por consiguiente, en uno de sus aspectos, la presente invención se refiere a un material fertilizante de liberación controlada encapsulado en un polímero epoxi y/o poliuretano resistente a la abrasión como se define en las reivindicaciones.

ES 2 356 165 T3

En otro de sus aspectos, la presente invención se refiere a un material fertilizante de liberación controlada que comprende un nutriente para plantas particulado rodeado por un recubrimiento que es el producto de reacción de una mezcla que comprende: (i) un primer componente seleccionado de entre un isocianato y/o una resina epoxi, y (ii) un primer compuesto que contiene hidrógeno activo seleccionado de entre el grupo que consiste en: una composición de tioéster; una composición de hidroxitioéster; una composición de tioéster reticulado y mezclas de las mismas.

En otro de sus aspectos, la presente invención se refiere a un material fertilizante de liberación controlada que comprende un nutriente para plantas particulado rodeado por un recubrimiento que es el producto de reacción de una mezcla que comprende: (i) un isocianato y/o una resina epoxi; y (ii) un aceite vegetal que contiene azufre.

En otro de sus aspectos, la presente invención se refiere a un material fertilizante de liberación controlada que comprende un nutriente para plantas particulado rodeado por un recubrimiento que es el producto de reacción de una mezcla que comprende: (i) un isocianato y/o una resina epoxi, y (ii) un aceite de soja que contiene azufre.

En otro de sus aspectos, la presente invención se refiere a un material fertilizante de liberación controlada como se define en las reivindicaciones que comprende un nutriente para plantas particulado rodeado por al menos un recubrimiento que comprende un politiouretano y/o un polímero epoxi.

En otro de sus aspectos, la presente invención se refiere a un material fertilizante de liberación controlada como se define en las reivindicaciones que comprende un nutriente para plantas particulado rodeado por al menos un recubrimiento que comprende el producto de reacción de una mezcla que comprende un isocianato, una cera y un compuesto que contiene hidrógeno activo que comprende un aceite vegetal que contiene azufre.

En otro de sus aspectos, la presente invención se refiere a un proceso para producir partículas fertilizantes de liberación controlada encapsuladas en un polímero epoxi y/o politiouretano resistente a la abrasión según la reivindicación 42 incorporando en una mezcla de reacción de formación de polímero de uretano y/o de epoxi un compuesto que contienen azufre como uno o más de una composición de tioéster; una composición de hidroxitioéster; una composición de tioéster reticulado, otros compuestos en base a azufre descritos más adelante en la presente y mezclas de las mismas.

Preferentemente, para producir el presente material fertilizante de liberación controlada encapsulado en politiouretano como se define en las reivindicaciones, se utiliza un compuesto que contiene azufre (p. ej., uno o más de un composición de tioéster; una composición de hidroxitioéster; una composición de tioéster reticulado) como uno de los componentes reactivos al isocianato (solos o en combinación con otros compuestos que contienen hidrógeno activo). Preferentemente, el compuesto que contiene azufre comprende un aceite vegetal que contiene azufre. En una forma de realización preferente, el aceite vegetal que contiene azufre comprende un aceite vegetal mercaptanizado (MVO), más preferentemente como se describe con mayor detalle en la presente, todavía más preferentemente un MVO producido por la adición de sulfuro de hidrógeno a un aceite vegetal. En otra forma de realización preferente, el aceite vegetal que contiene azufre comprende aceite vegetal mercapto-hidroxi (MHVO), más preferentemente como se describe con mayor detalle en la presente, incluso más preferentemente un MHVO producido por la adición de sulfuro de hidrógeno a un aceite vegetal epoxidado. En otra forma de realización preferente más, el aceite vegetal que contiene azufre comprende aceite vegetal mercaptanizado reticulado con azufre (CMVO), más preferentemente como se describe con mayor detalle en la presente, incluso más preferentemente un CMVO producido por la adición de azufre elemental al aceite vegetal mercaptanizado (MVO).

Preferentemente, para producir material fertilizante de liberación controlada encapsulado en polímero epoxi como se define en las reivindicaciones, se utiliza un compuesto que contiene azufre (p. ej., uno o más de un composición de tioéster; una composición de hidroxitioéster; una composición de tioéster reticulado) como uno de los componentes que reaccionan con isocianato (solos o en combinación con otros compuestos activos que contienen hidrógeno). Preferentemente, el compuesto que contienen azufre comprende un aceite vegetal que contiene azufre (p. ej., MVO y/o MHVO y/o CMVO) se utiliza como uno de los componentes que reaccionan con la resina epoxi.

Un material fertilizante de liberación controlada encapsulado en politiouretano puede producirse empleando las etapas siguientes:

- (i) aplicar un componente reactivo al isocianato que comprende un aceite vegetal que contiene azufre (preferentemente uno o más de MVO, MHVO y CMVO descritos en la presente) a partículas fertilizantes para formar partículas fertilizantes recubiertas, y
- (ii) aplicar un isocianato a las partículas fertilizantes recubiertas para formar el material fertilizante.

Las etapas (i) y (ii) se repiten opcionalmente de manera sucesiva un número de veces (p. ej., 2-10) para formar un espesor deseado del recubrimiento de politiouretano que encapsula las partículas fertilizantes. El material fertilizante de liberación controlada producido por este proceso contiene preferentemente del 1,5 al 20% en peso, más preferentemente del 2 al 15% en peso, lo más preferentemente del 2,5 al 10% en peso, del recubrimiento de politiouretano, basado en el peso total del material fertilizante recubierto.

ES 2 356 165 T3

Un material fertilizante de liberación controlada encapsulado en politiouretano también puede producirse empleando las etapas siguientes:

- (i) aplicar un componente de isocianato a partículas fertilizantes para formar partículas fertilizantes recubiertas, y
- (ii) aplicar un compuesto que contiene hidrógeno activo, que comprende un aceite vegetal que contiene azufre (preferentemente uno o más de MVO, MHVO y CMVO descritos en la presente) a las partículas fertilizantes recubiertas para formar el material fertilizante.

Nuevamente, las etapas (i) y (ii) se repiten opcionalmente de manera sucesiva un número de veces (p. ej., 2-10) para formar un espesor deseado del recubrimiento del politiouretano que encapsula las partículas fertilizantes. El material fertilizante de liberación controlada producido mediante este proceso contiene preferentemente de un 1,5 a un 20% en peso, más preferentemente de un 2 a un 15% en peso, lo más preferentemente de un 2,5 a un 10% en peso, de recubrimiento de politiouretano, basado en el peso total del material fertilizante recubierto.

Un material fertilizante de liberación controlada encapsulado en politiouretano puede producirse adicionalmente empleando las etapas siguientes:

- (i) aplicar a partículas fertilizantes un prepolímero de un isocianato y un compuesto que contiene hidrógeno activo que comprende un aceite vegetal que contiene azufre (preferentemente uno o más de MVO, MHVO y CMVO descritos en la presente) para formar partículas fertilizantes recubiertas para formar el material fertilizante;
- (ii) convertir el prepolímero en un politiouretano para formar el material fertilizante.

El prepolímero utilizado en la Etapa (i) puede producirse poniendo en contacto: (a) un compuesto que contiene hidrógeno activo que comprende un aceite vegetal que contiene azufre (preferentemente uno o más de MVO, MHVO y CMVO descritos en la presente) y (b) un isocianato para producir un prepolímero en un proceso por lotes o de manera continua en cantidades tales que la relación entre grupos isocianato libres (es decir, no reaccionados) contenidos en el componente (b) y restos de hidrógeno activo libres (es decir, no reaccionados) en el componente (a) es de 0,8:1 a 2,0:1, preferentemente de 0,9:1 a 1,5:1, más preferentemente de 0,95:1 a 1,3:1.

De esta manera, en caso de que el prepolímero utilizado en la Etapa (i) tenga un exceso de grupos isocianato, la conversión en la Etapa (ii) comprende añadir más compuesto que contiene hidrógeno activo que es el mismo o diferente del utilizado en la Etapa (i). En caso de que el prepolímero utilizado en la Etapa (i) tenga un exceso de grupos de hidrógeno activo, la conversión en la Etapa (ii) comprende añadir más isocianato que es el mismo o diferente del utilizado en la Etapa (i). Es preferible que la Etapa (ii) comprenda la adición de suficiente compuesto que contiene hidrógeno activo o isocianato (según sea el caso) para compensar prácticamente todos los grupos que reaccionan con hidrógeno activo o isocianato libres en el prepolímero.

La forma de realización que implica prepolímeros debe llevarse a cabo con cuidado ya que, una vez que los correactivos se mezclan la reacción comienza a formar politiouretano y la viscosidad de la mezcla aumenta, lo que puede reducir la capacidad de extensión de los componentes sobre las partículas fertilizantes. Sin embargo, este aumento de viscosidad puede tratarse limitando la temperatura y el tiempo de mezcla de los correactivos antes de ser aplicados a las partículas fertilizantes.

En una forma de realización preferente más, los aditivos orgánicos pueden ser: (1) añadidos a uno o más de los correactivos (premezcla) y/o (2) aplicados primero a las partículas fertilizantes antes de que los correactivos (pre-recubrimiento) y/o (3) aplicados a las partículas fertilizantes recubiertas de politiouretano como última etapa (recubrimiento superior). Ejemplos no limitativos de aditivos orgánicos adecuados pueden seleccionarse de entre el grupo que comprende ceras, petrolatos, asfaltos, ácidos grasos, sales de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, alcoholes superiores, siliconas y mezclas de los mismos.

Además, la formulación del recubrimiento puede contener agentes de reticulación, comúnmente utilizados por los expertos en la técnica de producción de polímeros de poliuretano. Agentes de reticulación adecuados pueden seleccionarse de entre el grupo que consiste en dioles de bajo peso molecular, glicoles de polipropileno y polietileno iniciados con amina, glicerol, sorbitol, glicol de neopentilo, diaminas de alquilo, arildiaminas y mezclas de los mismos.

Además pueden utilizarse catalizadores, comúnmente utilizados para la producción de poliuretano, en el presente proceso para aumentar la velocidad de curado del recubrimiento de politiouretano. Catalizadores adecuados pueden seleccionarse de entre el grupo que consiste en aminas terciarias, compuestos organoestaño y mezclas de los mismos.

Opcionalmente, pueden utilizarse otros aditivos para aumentar la fluidez y/o capacidad de extensión de los materiales de recubrimiento en el presente proceso. Estos incluyen agentes antiaglomerantes y de extensión convencionalmente utilizados por los expertos en la técnica de producción de poliuretano.

ES 2 356 165 T3

Un proceso para producir material fertilizante de liberación controlada encapsulado en polímero epoxi comprende las siguientes etapas:

- (i) aplicar un componente reactivo al epoxi que comprende un aceite vegetal que contiene azufre (preferentemente uno o más de MVO, MHVO y CMVO descritos en la presente) a partículas fertilizantes para formar partículas fertilizantes recubiertas; y
- (ii) aplicar un componente de resina epoxi a las partículas fertilizantes recubiertas al material fertilizante.

Las etapas (i) y (ii) se repiten opcionalmente de manera sucesiva un número de veces (p. ej., 2-10) para formar un espesor deseado del recubrimiento de polímero epoxi que encapsula las partículas fertilizantes. El material fertilizante de liberación controlada producido por este proceso contiene preferentemente del 1,5 al 20% en peso, más preferentemente del 2 al 15% en peso, lo más preferentemente del 2,5 al 10% en peso, de recubrimiento de polímero epoxi, basado en el peso total del material fertilizante recubierto.

Para los polímeros epoxi producidos a partir de aceites vegetales mercaptanizados se ha descubierto que el uso de un catalizador de amina terciaria es altamente preferente. El catalizador de amina forma el anión mercaptido del aceite vegetal mercaptanizado. Es la forma anión mercaptido del aceite vegetal mercaptanizado la que es reactiva a las resinas epoxi, según lo descrito por Wicks, Z.W. *et al.* en "Organic Coatings: Science and Technology", Vol. 1, John Wiley & Sons, 1992, p. 179.

Las composiciones fertilizantes encapsuladas producidas mediante estos procesos se describen en la presente.

Los aceites vegetales que contienen azufre preferidos útiles en los aspectos de la invención referente al material fertilizante son los analizados en mayor detalle en la presente. Un aceite vegetal que contiene azufre particularmente preferido es Polymercaptan 358 disponible de Chevron Phillips Chemical Co., y que es el producto de reacción del aceite de soja y el sulfuro de hidrógeno.

Se ha descubierto inesperada y sorprendentemente que puede producirse un material fertilizante de liberación controlada (p. ej., lenta) mejorado cuando se utiliza un aceite vegetal que contiene azufre como componente reactivo al isocianato para formar un material fertilizante encapsulado en poliuretano. Además, se ha descubierto inesperada y sorprendentemente que puede producirse un material fertilizante de liberación controlada (p. ej., lenta) mejorado cuando se utiliza un aceite vegetal que contiene azufre en el componente reactivo al epoxi para formar un material fertilizante encapsulado en polímero epoxi. El uso de un aceite vegetal que contiene azufre de este tipo resulta en una serie de ventajas, que incluyen: el material fertilizante resultante como mejorado la resistencia a la abrasión (es decir, ha mejorado la durabilidad durante la producción y/o manipulación), el aceite vegetal que contiene azufre se deriva de un material de recursos naturales renovables; el aceite vegetal que contiene azufre tiene una hidrofobicidad aumentada debido a su contenido de azufre en comparación con los polioles convencionales que contienen grupos funcionales de oxígeno más polares; y es posible lograr un perfil de velocidad de liberación prescrito para un material fertilizante utilizando pesos de recubrimiento inferiores (p. ej., en comparación con los descritos en las patentes de los Estados Unidos 5.538.531 [Hudson] y 6.358.296 [Markusch]) con lo que se reduce significativamente el costo de producción del material fertilizante acabado.

Breve descripción de los dibujos

De manera que puedan entenderse con mayor detalle las características, las ventajas y los objetos de la invención, así como otros que se pondrán de manifiesto, puede tenerse una descripción más concreta de la invención brevemente resumida anteriormente por referencia a la forma de realización de la misma que se ilustra en los dibujos adjuntos, que forman una parte de esta memoria. Sin embargo, hay que reseñar que los dibujos ilustran sólo formas de realización concretas de la invención y por lo tanto no deben considerarse limitativos del alcance de la invención ya que ésta puede admitir otras formas de realización igualmente eficaces.

La Fig. 1 incluye dos gráficos que comparan las NMRs del aceite de soja, que se muestra en el gráfico superior, y un éster que contiene tiol producido a partir de aceite de soja según una forma de realización de la presente invención, que se muestra en el gráfico inferior;

La Fig. 2 incluye dos gráficos que comparan las NMRs del aceite de soja epoxidado, que se muestra en el gráfico superior, y un éster que contiene tiol producido a partir de aceite de soja epoxidado según una forma de realización de la presente invención, que se muestra en el gráfico inferior;

La Fig. 3 es una traza de cromatógrafo de gases (GC)/espectrómetro de masas (MS) de un éster que contiene tiol que se produjo a partir de aceite de soja según una forma de realización de la presente invención y se trató a continuación mediante metanolisis;

La Fig. 4 es una traza de GC/MS de aceite de soja epoxidado tratado mediante metanolisis;

ES 2 356 165 T3

la Fig. 5 es una traza de GC/MS de un éster que contiene hidroxitiol producido a partir de aceite de soja epoxidado según una forma de realización de la presente invención y a continuación tratado mediante metanolisis;

5 las Figs. 6A-6F son tablas que contienen datos de propiedades físicas para numerosas composiciones de poliuretano, preparadas según formas de realización de la presente invención;

la Fig. 7 ilustra el rendimiento de liberación de agua de un material CRF producido en los Ejemplos de Fertilizante 1-3 según una forma de realización de la presente invención;

10 la Fig. 8 ilustra el rendimiento de liberación de agua de un material CRF producido en los Ejemplos de Fertilizante 4-6, según una forma de realización de la presente invención;

la Fig. 9 ilustra el rendimiento de liberación de agua de un material CRF producido en los Ejemplos de Fertilizante 7-10 según una forma de realización de la presente invención;

15 la Fig. 10 ilustra el rendimiento de liberación de agua de un material CRF producido en los Ejemplos de Fertilizante 11-14 según una forma de realización de la presente invención; y

20 la Fig. 11 ilustra el rendimiento de liberación de agua de un material CRF producido en los Ejemplos de Fertilizante 15-17 según una forma de realización de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

25 En la siguiente descripción, todos los números divulgados en la presente son valores aproximados, independientemente de si se utiliza la palabra “alrededor de” o “aproximado” en relación con los mismos. Pueden variar en un 1%, 2%, 5%, y a veces, un 10 a un 20%. Siempre que se divulgue un intervalo numérico con un límite inferior, R_L y un límite superior, R_U , se divulga específicamente cualquier número que se encuentre dentro del intervalo. En concreto, se divulgan específicamente los siguientes números dentro del intervalo: $R=R_L+k*(R_U-R_L)$, donde k es una variable que oscila entre el 1% y el 100% con un incremento del 1%, es decir, k es 1%, 2%, 3%, 4%, 5%,..., 50%, 30 51%, 52%,..., 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, ó 100%. Además, también se divulga específicamente cualquier intervalo numérico definido por dos números R como se ha definido anteriormente.

35 En esta memoria “natural” se refiere a materiales obtenidos, por cualquier procedimiento, de animales, frutos secos, vegetales, plantas y frutas naturales. Como ejemplo, aceite de origen natural se refiere a aceites de origen extraídos y, opcionalmente purificados, de frutas, frutos secos, vegetales, plantas y animales naturales. Además, aceite de origen natural insaturado se refiere a aceites de origen insaturados extraídos, y opcionalmente purificados, de frutas, frutos secos, vegetales, plantas y animales naturales.

40 En esta memoria, “materias primas de origen natural” se refiere a materiales obtenidos por extracción, descomposición química, o transformación química de los materiales “naturales”. Un ejemplo no limitativo incluye aceites de origen natural que pueden extraerse de frutas, frutos secos, vegetales, plantas y animales naturales. Como otro ejemplo no limitativo, glicerol y ácidos carboxílicos o ésteres de ácido carboxílico, saturados o insaturados, pueden producirse y aislarse mediante la transformación química de triglicéridos extraídos de frutas, frutos secos, vegetales, plantas y animales naturales.

45 En esta memoria “sintético” se refiere a materiales producidos a partir de químicos básicos no directamente derivados de fuentes naturales. Por ejemplo puede producirse un aceite de éster insaturado sintético por la reacción de etilenglicol sintético y un ácido carboxílico sintético, es decir, ácido acrílico o ácido propiónico. Otros tipos de materiales sintéticos se pondrán de manifiesto para los expertos en la materia y deben considerarse dentro del alcance de la presente invención.

50 Independientemente de las definiciones de natural y sintético, los materiales descritos en la presente pueden producirse a partir de una combinación de materiales naturales y sintéticos, “semisintético”. Como ejemplo no limitativo, los aceites de éster insaturados descritos en esta memoria pueden obtenerse o producirse a partir de una combinación 55 de materias primas de origen natural y sintético. Por ejemplo, el aceite de éster insaturado puede producirse por reacción de etilenglicerol sintético y ácido oleico aislado de un aceite de origen natural. De manera alternativa, el aceite de éster insaturado puede producirse a partir de la reacción de glicerol aislado de aceites de origen natural y un ácido carboxílico sintético, es decir, ácido acrílico. De manera alternativa, el aceite de éster insaturado puede producirse a partir de glicerol y ácido oleico aislados de aceites de origen natural.

60 En esta memoria, “composición de tioéster” se refiere a una composición de éster que incluye “moléculas de tioéster.” La molécula de tioéster tiene al menos un grupo tiol y al menos un grupo éster dentro de la molécula de tioéster.

65 En esta memoria, “composición de hidroxitioéster” se refiere a una composición de éster que incluye “moléculas de hidroxitioéster”. La molécula de hidroxitioéster tiene al menos un grupo tiol, al menos un grupo éster, y al menos un grupo hidroxilo o alcohol dentro de la molécula de hidroxitioéster. De manera alternativa, el grupo alcohol y el grupo tiol pueden combinarse en el mismo grupo, que se denomina “grupo α -hidroxitiol”.

ES 2 356 165 T3

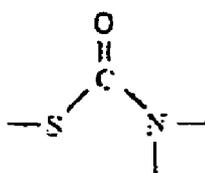
En esta memoria, “composición de éster que contiene ácido sulfónico” se refiere a una composición que incluye moléculas de éster que contienen ácido sulfónico. Las moléculas de éster que contienen ácido sulfónico tienen al menos un grupo ácido sulfónico y al menos un grupo éster dentro de la molécula de éster que contiene ácido sulfónico.

5 En esta memoria, “composición de éster que contiene sulfonato” se refiere a una composición de éster que incluye moléculas de éster que contienen sulfonato. Las moléculas de éster que contienen sulfonato tienen al menos un grupo sulfonato y al menos un grupo éster dentro de la molécula de éster que contiene sulfonato.

10 En esta memoria, “composición de éster insaturado” se refiere a una composición de éster que incluye moléculas de éster insaturado. Las moléculas de éster insaturado tienen al menos un grupo éster y al menos un doble enlace carbono-carbono dentro de la molécula de éster que contiene sulfonato.

15 En esta memoria, “composición de éster insaturado epoxidado” se refiere a una composición de éster que ha sido producida por epoxidación de una composición de éster insaturado.

En esta memoria, “politiouretano” se refiere a una composición de uretano que incluye más de una de la siguiente estructura:



La presencia del grupo tiouretano puede determinarse mediante el procedimiento conocido por los expertos en la materia (por ejemplo espectroscopia de infrarrojos, espectroscopia Raman, y/o NM R).

30 *Composición de tioéster*

35 La presente invención proporciona ventajosamente una composición de tioéster como una forma de realización de la presente invención. La composición de tioéster incluye moléculas de tioéster que se derivan de un aceite de origen natural y tienen un promedio de al menos 1,5 grupos éster y un promedio de al menos 1,5 grupos tiol por molécula de tioéster. La composición de tioéster también tiene una relación molar entre sulfuros cíclicos y grupos tiol inferior a 1,5, como se describe en la presente.

40 En general, la composición de tioéster contiene moléculas con al menos un grupo éster y al menos un grupo tiol. La composición de tioéster de esta invención puede producirse a partir de cualquier éster insaturado, como se describe en la presente. Dado que los ésteres insaturados de la materia prima pueden contener múltiples dobles enlaces carbono-carbono por molécula de éster insaturado, la reactividad del doble enlace carbono-carbono y la probabilidad estadística dictan que cada molécula de tioéster de la composición de tioéster producido a partir de la composición de éster insaturado no tendrá el mismo número de grupos tiol, número de dobles enlaces carbono-carbono no reaccionados, número de sulfuros cíclicos, relación molar entre dobles enlaces carbono-carbono y grupos tiol, relación molar entre sulfuros cíclicos y grupos tiol y otras cantidades de grupos funcionales y relaciones molares descritas en la presente como el éster insaturado de la materia prima. Además, los ésteres insaturados de la materia prima también pueden comprender una mezcla de ésteres insaturados individuales con un número diferente de dobles enlaces carbono-carbono y/o grupos éster. De esta manera, muchas de estas propiedades se analizarán como un número medio de los grupos por molécula de tioéster dentro de la composición de tioéster o relación media por molécula de tioéster dentro de la composición de tioéster. En otras formas de realización, se desea controlar el contenido de azufre de tiol presente en el tioéster. Dado que es difícil asegurar que el sulfuro de hidrógeno reaccione con cada doble enlace carbono-carbono dentro del éster insaturado, ciertas moléculas de tioéster pueden tener más o menos grupos tiol que otras moléculas. De esta manera, el porcentaje en peso de grupos tiol se define como un promedio de todas las moléculas de tioéster de la composición de tioéster.

55 El tioéster puede derivarse de cualquier éster insaturado descrito en la presente.

60 Las composiciones de tioéster pueden describirse como comprendiendo uno o más grupos funcionales diferentes o discretos de la molécula de tioéster y/o de la composición de tioéster. Estos grupos funcionales independientes pueden incluir: el número de (o número medio de) grupos éster por molécula de tioéster, tiol que contiene el número de (o número medio de) grupos tiol por molécula de tioéster, el número de (o número medio de) dobles enlaces carbono-carbono no reaccionados por molécula de tioéster, el contenido de azufre de tiol medio de la composición de tioéster, el porcentaje (o porcentaje medio) de uniones sulfuro por molécula de tioéster, y el porcentaje (o porcentaje medio) de grupos sulfuro cíclicos por molécula de tioéster. Además, las composiciones de tioéster pueden describirse utilizando relaciones individuales o una combinación de relaciones que incluyen la relación entre dobles enlaces y grupos tiol, la relación entre sulfuros cíclicos y grupo mercaptano, y similares. Como elementos diferentes, estos grupos funcionales de la composición de tiol se describirán por separado.

ES 2 356 165 T3

Como mínimo, en algunas formas de realización, el tioéster contiene moléculas de tioéster con al menos un grupo éster y un grupo tiol por molécula de tioéster. Como el tioéster se prepara a partir de ésteres insaturados, el tioéster puede contener el mismo número de grupos éster que los ésteres insaturados descritos en la presente. En una forma de realización, las moléculas de tioéster tienen un promedio de al menos 1,5 grupos éster por molécula de tioéster. De
5 manera alternativa, las moléculas de tioéster tienen un promedio de al menos 2 grupos éster por molécula de tioéster; de manera alternativa, un promedio de al menos 2,5 grupos éster por molécula de tioéster; o de manera alternativa, un promedio de al menos 3 grupos éster por molécula de tioéster. En otras formas de realización, los tioésteres tienen un promedio de 1,5 a 8 grupos éster por molécula de tioéster; de manera alternativa, un promedio de 2 a 7 grupos éster por molécula de tioéster; de manera alternativa, un promedio de 2,5 a 5 grupos éster por molécula de tioéster; o de
10 manera alternativa, un promedio de 3 a 4 grupos éster por molécula de tioéster. Todavía en otras formas de realización, el tioéster comprende un promedio de 3 grupos éster por molécula de tioéster o de manera alternativa, un promedio de 4 grupos éster por molécula de éster insaturado.

Como mínimo, el tioéster comprende un promedio de al menos un grupo tiol por molécula de tioéster. En una
15 forma de realización, las moléculas de tioéster tienen un promedio de al menos 1,5 grupos tiol por molécula de tioéster; de manera alternativa, tiol que contiene una media de al menos 2 grupos tiol por molécula de tioéster; de manera alternativa, un promedio de al menos 2,5 grupos tiol por molécula de tioéster; o de manera alternativa, un promedio de al menos 3 grupos tiol por molécula de tioéster. En otras formas de realización, las moléculas de tioéster tienen un promedio de 1,5 a 9 grupos tiol por molécula de tioéster; de manera alternativa, un promedio de 3 a 8 grupos
20 tiol por molécula de tioéster; de manera alternativa, tiol que contiene una media de 2 a 4 grupos tiol por molécula de tioéster, o de manera alternativa, un promedio de 4 a 8 grupos tiol por molécula de tioéster.

En otras formas de realización, el tioéster puede describirse por la cantidad media de azufre de tiol presente en el
tioéster. En una forma de realización, las moléculas de tioéster tienen un promedio de al menos un 5 por ciento en
25 peso de azufre de tiol por molécula de tioéster; de manera alternativa, un promedio de al menos un 10 por ciento en peso de azufre de tiol por molécula de tioéster, o de manera alternativa, un promedio superior al 15 por ciento en peso de azufre de tiol por molécula de tioéster. En una forma de realización, las moléculas de tioéster tienen un promedio del 5 al 25 por ciento en peso de azufre de tiol por molécula de tioéster; de manera alternativa, un promedio del 5 a 20
30 por ciento en peso de azufre de tiol por molécula de tioéster; de manera alternativa, un promedio del 6 al 15 por ciento en peso de azufre de tiol por molécula de tioéster; o de manera alternativa, un promedio del 8 al 10 por ciento en peso de azufre de tiol por molécula de tioéster.

En general, la ubicación del grupo tiol del tioéster no es particularmente importante y vendrá impuesta por el
procedimiento utilizado para producir el tioéster. En formas de realización en las que el tioéster se produce poniéndose en
35 contacto con un éster insaturado, la posición del grupo tiol vendrá impuesta por la posición del doble enlace carbono-carbono. Cuando el doble enlace carbono-carbono es un doble enlace carbono-carbono interno, el procedimiento para producir el tioéster dará como resultado un grupo tiol secundario. Sin embargo, cuando el doble enlace se sitúa en una posición terminal es posible elegir las condiciones de reacción para producir un tioéster que comprenda un grupo tiol
40 primario o un grupo tiol secundario.

Algunos procedimientos para producir la composición de tioéster pueden crear adicionalmente grupos funcionales
que contienen azufre distintos de un grupo tiol. Por ejemplo, en algunos procedimientos de producción de tioéster,
un grupo tiol introducido puede reaccionar con un doble enlace carbono-carbono dentro del mismo éster insaturado
para producir una unión sulfuro. Cuando la reacción es con un doble enlace de un segundo éster insaturado, esto
45 produce una unión sulfuro simple. Sin embargo, en algunos casos, el segundo doble enlace carbono-carbono se sitúa en la misma molécula de éster insaturado. Cuando el grupo tiol reacciona con un segundo doble enlace carbono-carbono dentro de la misma molécula de éster insaturado, se produce una unión sulfuro. En algunos casos, el doble
enlace carbono-carbono puede estar dentro de un segundo grupo éster de la molécula de éster insaturado. Mientras
que en otros casos, el doble enlace carbono-carbono puede estar dentro del mismo grupo éster de la molécula de éster
50 insaturado.

Cuando el grupo tiol reacciona con el doble enlace carbono-carbono en un segundo grupo éster de la molécula de
éster insaturado, el sulfuro cíclico contendría dos grupos éster contenidos dentro de una estructura de anillo. Cuando
el grupo tiol reacciona con el doble enlace carbono-carbono dentro del mismo grupo éster, el sulfuro cíclico no
55 contendría un grupo éster dentro de la estructura de anillo. Dentro de esta memoria, este segundo tipo de sulfuro cíclico se denomina sulfuro cíclico. Dentro de esta memoria, el primer tipo de sulfuro cíclico se denomina sulfuro simple. En el caso del sulfuro cíclico, la unión sulfuro produce una funcionalidad de sulfuro cíclico dentro de un grupo éster único del tioéster. Esta unión se denomina sulfuro cíclico para los fines de esta solicitud. Un grupo sulfuro de este tipo que puede producirse es un sulfuro cíclico. Los anillos de sulfuro cíclico que pueden producirse incluyen
60 un anillo de tetrahidrotiopirano, un anillo de tetano, o un anillo de tiofeno (tetrahidrotiofeno).

En algunas formas de realización, es deseable controlar la cantidad media de azufre presente como sulfuro cíclico
en el tioéster. En una forma de realización la cantidad media de azufre presente como sulfuro cíclico en las moléculas
de tioéster comprende menos del 30 por ciento en moles. De manera alternativa, la cantidad media de azufre presente
65 como sulfuro cíclico en los tioésteres comprende menos del 20 por ciento en moles; de manera alternativa, menos del 10 por ciento en moles; de manera alternativa, menos del 5 por ciento en moles; o de manera alternativa, menos del 2 por ciento en moles. En otras formas de realización, se desea controlar la relación molar entre sulfuros cíclicos y grupos tiol. En otras formas de realización, es deseable tener relaciones molares entre sulfuro cíclico y grupo tiol. En

ES 2 356 165 T3

una forma de realización, la relación molar media entre grupos sulfuro cíclico y grupo tiol por tioéster es inferior a 1,5. De manera alternativa, la relación molar media entre grupos sulfuro cíclico y grupo tiol por tioéster es inferior a 1; de manera alternativa, inferior a 0,5; de manera alternativa, inferior a 0,25; o de manera alternativa, 0,1. En algunas formas de realización, la relación de grupos sulfuro cíclico y grupo tiol por tioéster oscila entre 0 y 1; o de manera alternativa, la relación molar media entre grupos sulfuro cíclico y grupo tiol por tioéster oscila entre 0,05 y 1.

En algunos casos puede ser deseable tener dobles enlaces carbono-carbono presentes en la composición de tioéster, mientras que en otras formas de realización puede ser deseable minimizar el número de dobles enlaces carbono-carbono presentes en la composición de tioéster. La presencia de dobles enlaces carbono-carbono presentes en el tioéster puede definirse como una relación molar media entre dobles enlaces carbono-carbono y azufre de tiol. En una forma de realización, la relación media entre los restantes dobles enlaces carbono-carbono no reaccionados en la composición de tioéster y el azufre de tiol es inferior a 1,5 por molécula de tioéster. De manera alternativa, la relación media entre dobles enlaces carbono-carbono y azufre de tiol es inferior a 1,2 por molécula de tioéster; de manera alternativa, inferior a 1,0 por molécula de tioéster; de manera alternativa, inferior a 0,75 por molécula de tioéster; de manera alternativa, inferior a 0,5 por molécula de tioéster; de manera alternativa, inferior a 0,2 por molécula de tioéster; o de manera alternativa, inferior a 0,1 por molécula de tioéster.

En formas de realización concretas, el tioéster se produce a partir de composiciones de éster insaturado. Dado que el éster insaturado de la materia prima tiene unas composiciones concretas con un cierto número de grupos éster presentes, la composición del tioéster producto tendrá aproximadamente el mismo número de grupos éster por molécula de tioéster que el éster insaturado de la materia prima. Pueden utilizarse otras propiedades del tioéster independiente descritas en la presente para describir adicionalmente la composición de tioéster.

En algunas formas de realización, las moléculas de tioéster se producen a partir de ésteres insaturados con un promedio inferior al 25 por ciento en peso de cadenas laterales con 3 dobles enlaces carbono-carbono interrumpidos por metileno contiguos, como se describe en la presente. En algunas formas de realización, más del 40 por ciento de las cadenas laterales totales de la fuente natural que contiene tiol pueden incluir azufre. En algunas formas de realización, más del 60 por ciento de las cadenas laterales totales de la molécula de tioéster pueden incluir azufre. En otras formas de realización, más del 50, 70, u 80 por ciento de las cadenas laterales totales de la molécula de tioéster pueden incluir azufre.

En una forma de realización, el tioéster es un aceite de origen natural que contiene tiol, como se describe en la presente. Cuando el tioéster es un aceite de origen natural que contiene tiol, los grupos funcionales presentes en el aceite de origen natural que contiene tiol pueden describirse "por molécula de tioéster" o "por triglicérido". El aceite de origen natural que contiene tiol puede tener prácticamente las mismas propiedades que la composición de tioéster, como las relaciones molares y otros elementos descriptivos independientes descritos en la presente.

El número medio de grupos tiol por triglicérido en el aceite de origen natural que contiene tiol es superior a aproximadamente 1,5. En algunas formas de realización, el número medio de grupos tiol por triglicérido puede oscilar entre aproximadamente 1,5 y aproximadamente 9.

Las composiciones de tioéster también pueden describirse como un producto producido mediante el proceso que comprende poner en contacto un sulfuro de hidrógeno y una composición de éster insaturado y puede limitarse adicionalmente mediante el proceso como se describe en la presente. El aceite de origen natural que contiene tiol también puede describirse utilizando un peso molecular o un peso molecular medio de las cadenas laterales.

Composición de hidroxitioéster

En formas de realización de la presente invención, las composiciones de tioéster también pueden contener un grupo hidroxilo o alcohol. Cuando la composición de tioéster incluye el grupo hidroxilo, se refiere en la presente a la composición de tioéster como composición de hidroxitioéster. La cantidad o el número de grupos alcohol presentes en la composición de hidroxitioéster puede ser independiente de la cantidad de otros grupos funcionales presentes en la composición de hidroxitioéster (es decir, grupos tiol, grupos éster, sulfuros, sulfuros cíclicos). Además, el porcentaje en peso de relaciones entre azufre de tiol y grupo funcional (es decir, relación molar entre sulfuros cíclicos y grupos tiol, relación molar entre grupos epóxido y grupos tiol, relación molar entre grupos epóxido y grupos α -hidroxitiol y otras cantidades divulgadas de grupos funcionales y sus relaciones molares respecto a los grupos tiol) son elementos diferentes o discretos que pueden utilizarse para describir la composición de hidroxitioéster. La composición de hidroxitioéster puede describirse utilizando cualquier combinación de las relaciones o los grupos funcionales diferentes de la composición de hidroxitioéster descritos en la presente.

En una forma de realización, la composición de hidroxitioéster se produce haciendo reaccionar sulfuro de hidrógeno con una composición de éster insaturado epoxidado como se describe en la presente. Dado que el éster insaturado epoxidado puede contener múltiples grupos epóxido, la reactividad del grupo epóxido y la probabilidad estadística imponen que no todas las moléculas de hidroxitioéster de la composición de hidroxitioéster tendrán el mismo número de grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos α -hidroxitiol, sulfuros, sulfuros cíclicos, relación molar entre sulfuros cíclicos y grupos tiol, relación molar entre grupos epóxido y grupos tiol, relación molar entre grupos epóxido y grupos α -hidroxitiol, porcentaje en peso de azufre de tiol y otras cantidades divulgadas de grupos funcionales y sus relaciones molares como la composición de éster insaturado epoxidado. De esta manera, muchas de estas propiedades se

ES 2 356 165 T3

analizarán como una relación o número medio por molécula de hidroxitioéster. En otras formas de realización, se desea controlar el contenido de azufre de tiol presente en el hidroxitioéster. Dado que es difícil asegurar que el sulfuro de hidrógeno reaccione con cada grupo epóxido dentro del éster insaturado epoxidado, ciertas moléculas de éster de hidroxitiol pueden tener más o menos grupos tiol que otras moléculas dentro de la composición de hidroxitioéster.

5 De esta manera, el porcentaje en peso de grupos tiol puede definirse como un porcentaje en peso medio de todas las moléculas de hidroxitioéster.

Como una forma de realización de la presente invención, la composición de hidroxitioéster incluye moléculas de hidroxitioéster que se derivan de un aceite de origen natural epoxidado y con un promedio de al menos 1 grupo éster y un promedio de al menos 1 grupo α -hidroxitiol por molécula de hidroxitioéster. Como una forma de realización de la presente invención, la composición de hidroxitioéster incluye moléculas de hidroxitioéster con un promedio de al menos 1,5 grupos éster y un promedio de al menos 1,5 grupos α -hidroxitiol por molécula de hidroxitioéster.

10

Como mínimo, en algunas formas de realización, el hidroxitioéster comprende al menos un éster, al menos un grupo tiol, y al menos un grupo hidroxilo. Dado que el hidroxitioéster se prepara a partir de ésteres insaturados epoxidados, el hidroxitioéster puede contener el mismo número de grupos éster que los ésteres insaturados epoxidados. En una forma de realización, las moléculas de hidroxitioéster tienen un promedio de al menos 1,5 grupos éster por molécula de hidroxitioéster. De manera alternativa, las moléculas de hidroxitioéster tienen un promedio de al menos 2 grupos éster por molécula de hidroxitioéster; de manera alternativa, un promedio de al menos 2,5 grupos éster por molécula de hidroxitioéster; o de manera alternativa, un promedio de al menos 3 grupos éster por molécula de hidroxitioéster. En otras formas de realización, los hidroxitioésteres tienen un promedio de 1,5 a 8 grupos éster por molécula de hidroxitioéster; de manera alternativa, un promedio de 2 a 7 grupos éster por molécula de hidroxitioéster; de manera alternativa, un promedio de 2,5 a 5 grupos éster por molécula de hidroxitioéster; o de manera alternativa, un promedio de 3 a 4 grupos éster por molécula de hidroxitioéster. En otras formas de realización más, el α -hidroxitioéster comprende un promedio de 3 grupos éster por molécula de hidroxitioéster o de manera alternativa, un promedio de 4 grupos éster por molécula de hidroxitioéster.

15

20

25

En algunas formas de realización, el grupo hidroxilo y el grupo tiol se combinan en el mismo grupo, lo que produce el grupo α -hidroxitiol. En otras formas de realización, el grupo tiol y el grupo hidroxilo o alcohol no están en el mismo grupo. Cuando esto ocurre, para producir la composición de hidroxitioéster, se añade el grupo alcohol independientemente del grupo tiol. Por ejemplo, como otra forma de realización de la presente invención, la composición de hidroxitioéster incluye ventajosamente moléculas de hidroxitioéster. Las moléculas de hidroxitioéster tienen un promedio de al menos 1,5 grupos éster, un promedio de al menos 1,5 grupos tiol, y un promedio de al menos 1,5 grupos alcohol por molécula de hidroxitioéster.

30

35

Como mínimo, en algunas formas de realización, el hidroxitioéster comprende al menos un grupo tiol por molécula de hidroxitioéster. En una forma de realización, las moléculas de hidroxitioéster tienen un promedio de al menos 1,5 grupos tiol por molécula de hidroxitioéster; de manera alternativa, un promedio de al menos 2 grupos tiol por molécula de hidroxitioéster; de manera alternativa, un promedio de al menos 2,5 grupos tiol por molécula de hidroxitioéster; o de manera alternativa, un promedio de al menos 3 grupos tiol por molécula de hidroxitioéster. En otras formas de realización, las moléculas de hidroxitioéster tienen un promedio de 1,5 a 9 grupos tiol por molécula de hidroxitioéster; de manera alternativa, un promedio de 3 a 8 grupos tiol por molécula de hidroxitioéster; de manera alternativa, un promedio de 2 a 4 grupos tiol por molécula de hidroxitioéster; o de manera alternativa, un promedio de 4 a 8 grupos tiol por hidroxitioéster.

40

45

Como mínimo, en algunas formas de realización, la composición de hidroxitioéster comprende un promedio de al menos 1 grupo hidroxilo o alcohol por molécula de hidroxitioéster. En algunas formas de realización, la composición de hidroxitioéster comprende un promedio de al menos 1,5 grupos hidroxilo por molécula de hidroxitioéster; de manera alternativa, un promedio de al menos 2 grupos hidroxilo por molécula de hidroxitioéster; de manera alternativa, un promedio de al menos 2,5 grupos hidroxilo por molécula de hidroxitioéster; o de manera alternativa, un promedio de al menos 3 grupos hidroxilo por molécula de hidroxitioéster. En otras formas de realización, la composición de hidroxitioéster comprende un promedio de 1,5 a 9 grupos hidroxilo por molécula de hidroxitioéster; de manera alternativa, un promedio de 3 a 8 grupos hidroxilo por molécula de hidroxitioéster; de manera alternativa, un promedio de 2 a 4 grupos hidroxilo por molécula de hidroxitioéster; o de manera alternativa, un promedio de 4 a 8 grupos hidroxilo por molécula de hidroxitioéster.

50

55

En otras formas de realización más, el número de grupos hidroxilo pueden definirse como una relación molar media entre el grupo hidroxilo y los grupos tiol. Como mínimo, en algunas formas de realización, la relación molar entre grupos hidroxilo y grupos tiol es al menos 0,25. En algunas formas de realización, la relación molar entre grupos hidroxilo y grupos tiol es al menos 0,5; de manera alternativa, al menos 0,75; de manera alternativa, al menos 1,0; de manera alternativa, al menos 1,25; o de manera alternativa, al menos 1,5. En otras formas de realización, la relación molar entre grupos hidroxilo y grupos tiol oscila entre 0,25 y 2,0; de manera alternativa, entre 0,5 y 1,5; o de manera alternativa, entre 0,75 y 1,25.

60

En formas de realización donde los hidroxitioésteres se producen a partir de un éster insaturado epoxidado, los hidroxitioésteres pueden describirse como conteniendo grupos éster y grupos α -hidroxitiol. El número de grupos éster y el número de grupos α -hidroxitiol son elementos independientes y como tal los hidroxitioésteres pueden describirse como teniendo cualquier combinación de grupos éster y grupos α -hidroxitiol descritos en la presente. Como

65

ES 2 356 165 T3

mínimo, el hidroxitioéster comprende un promedio de al menos 1 grupo α -hidroxitiol por molécula de hidroxitioéster. En algunas formas de realización, la composición de hidroxitioéster comprende un promedio de al menos 1,5 grupos α -hidroxitiol por molécula de hidroxitioéster; de manera alternativa, un promedio de al menos 2 grupos α -hidroxitiol por molécula de hidroxitioéster; de forma alternativa, un promedio de al menos 2,5 grupos α -hidroxitiol por molécula de hidroxitioéster; o de manera alternativa, un promedio de al menos 3 grupos α -hidroxitiol por molécula de hidroxitioéster. En otras formas de realización, la composición de hidroxitioéster comprende un promedio de 1,5 a 9 grupos α -hidroxitiol por molécula de hidroxitioéster; de manera alternativa, un promedio de 3 a 8 grupos α -hidroxitiol por molécula de hidroxitioéster; de manera alternativa, un promedio de 2 a 4 grupos α -hidroxitiol por molécula de hidroxitioéster; o de manera alternativa, un promedio de 4 a 8 grupos α -hidroxitiol por molécula de hidroxitioéster.

Los hidroxitioésteres pueden producirse poniendo en contacto un éster epoxidado derivado de un éster insaturado (es decir, un éster insaturado epoxidado), como se describe en la presente. En algunos casos puede ser deseable tener presentes grupos epóxido en la composición de hidroxitioéster. Mientras que en otras formas de realización, puede ser deseable minimizar el número de grupos epóxido presentes en la composición de hidroxitioéster. De esta manera, la presencia de grupos epóxido residuales puede ser otro grupo funcional diferente utilizado para describir el hidroxitioéster.

La presencia de grupos epóxido en el hidroxitioéster puede describirse independientemente como un número medio de grupos epóxido por hidroxitioéster, una relación molar entre grupos epóxido y grupos tiol, una relación molar entre grupos epóxido y grupos α -hidroxitiol, o cualquier combinación de los mismos. En algunas formas de realización, las moléculas de hidroxitioéster comprenden un promedio inferior a 2 grupos epóxido por molécula de hidroxitioéster, es decir, las moléculas de hidroxitioéster tienen una relación molar entre grupos epóxido y grupos α -hidroxitiol inferior a 2. De manera alternativa, el hidroxitioéster comprende un promedio inferior a 1,5 grupos epóxido por molécula de hidroxitioéster; de manera alternativa, un promedio inferior a 1 grupo epóxido por molécula de hidroxitioéster; de manera alternativa, un promedio inferior a 0,75 de grupos epóxido por molécula de hidroxitioéster; o de manera alternativa, un promedio inferior a 0,5 grupos epóxido por molécula de hidroxitioéster. En otras formas de realización, la relación molar entre grupos epóxido y grupos tiol tiene una media inferior a 1,5. De manera alternativa, la relación molar entre grupos epóxido y grupos tiol tiene una media inferior a 1; de manera alternativa, tiene una media inferior a 0,75; de manera alternativa, tiene una media inferior a 0,5; de manera alternativa, tiene una media inferior a 0,25; o de manera alternativa, tiene una media inferior a 0,1. En otras formas de realización más, la relación molar entre grupos epóxido y grupos α -hidroxitiol tiene una media inferior a 1,5. De manera alternativa, la relación molar entre grupos epóxido y grupos α -hidroxitiol tiene una media inferior a 1; de manera alternativa, tiene una media inferior a 0,75; de manera alternativa, tiene una media inferior a 0,5; de manera alternativa, tiene una media inferior a 0,25; o de manera alternativa, tiene una media inferior a 0,1.

En algunas formas de realización, la composición de hidroxitioéster está sustancialmente libre de grupos epóxido.

En otras formas de realización, el hidroxitioéster puede describirse por la cantidad media de azufre de tiol presente en hidroxitioéster. En una forma de realización, las moléculas de hidroxitioéster tienen un promedio de al menos un 5 por ciento en peso de azufre de tiol por molécula de hidroxitioéster; de manera alternativa, un promedio de al menos un 10 por ciento en peso de azufre de tiol por molécula de hidroxitioéster; o de manera alternativa, un promedio superior al 15 por ciento en peso de azufre de tiol por molécula de hidroxitioéster. En una forma de realización, las moléculas de hidroxitioéster tienen un promedio del 5 al 25 por ciento en peso de azufre de tiol por molécula de hidroxitioéster; de manera alternativa, un promedio del 5 al 20 por ciento en peso de azufre de tiol por molécula de hidroxitioéster; de manera alternativa, un promedio del 6 al 15 por ciento en peso de azufre de tiol por molécula de hidroxitioéster; o de manera alternativa, un promedio del 8 al 10 por ciento en peso de azufre de tiol por molécula de hidroxitioéster.

En algunas formas de realización, al menos el 20 por ciento de las cadenas laterales totales incluyen el grupo α -hidroxitiol. En algunas formas de realización, al menos el 20 por ciento de las cadenas laterales totales incluyen el grupo α -hidroxitiol. En algunas formas de realización, al menos el 60 por ciento de las cadenas laterales totales incluyen el grupo α -hidroxitiol; de manera alternativa, al menos el 70 por ciento de las cadenas laterales totales incluyen el grupo α -hidroxitiol. En otras formas de realización más, al menos el 80 por ciento de las cadenas laterales totales incluyen el grupo α -hidroxitiol.

En algunos aspectos, más del 20 por ciento de las cadenas laterales totales de la molécula de hidroxitioéster contienen azufre. En algunos aspectos, más del 40 por ciento de las cadenas laterales totales de la molécula de hidroxitioéster contienen azufre. En algunos aspectos, más del 60 por ciento de las cadenas laterales totales de la molécula de hidroxitioéster contienen azufre; de manera alternativa, más del 70 por ciento de las cadenas laterales totales contienen azufre; o de manera alternativa, más del 80 por ciento de las cadenas laterales totales contienen azufre.

En formas de realización concretas, el éster insaturado epoxidado utilizado en la síntesis del hidroxitioéster se produce a partir de un aceite de origen natural epoxidado. Dado que los aceites de origen natural tienen composiciones concretas con respecto al número de grupos éster presentes, el hidroxitioéster tendrá aproximadamente el mismo número de grupos éster que el aceite de origen natural de la materia prima. Otras propiedades independientes que se describen en la presente pueden utilizarse para describir adicionalmente el hidroxitioéster.

ES 2 356 165 T3

En la presente se describe que el éster insaturado epoxidado utilizado para producir el hidroxitioéster se produce a partir de aceites de éster insaturado sintéticos (o semisintéticos). Dado que los aceites de éster sintéticos pueden tener composiciones concretas con respecto al número de grupos éster presentes, el hidroxitioéster tendría aproximadamente el mismo número de grupos éster que el aceite de éster sintético. Otras propiedades independientes del éster insaturado, si el éster insaturado incluye aceites sintéticos o de origen natural, pueden utilizarse para describir adicionalmente la composición de hidroxitioéster.

Las composiciones de hidroxitioéster también pueden describirse como un producto producido mediante el proceso que comprende poner en contacto sulfuro de hidrógeno y una composición de éster insaturado epoxidado y puede limitarse aún más mediante el proceso como se describe en la presente. También puede describirse el aceite de origen natural que contiene hidroxitiol utilizando un peso molecular medio o un peso molecular medio de las cadenas laterales.

Composiciones de tioéster reticulado

En un aspecto, la presente invención se refiere a una composición de tioéster reticulado según la reivindicación 20 ó 23. En general, las moléculas de tioéster reticulado son oligómeros de tioésteres que están unidos mediante uniones polisulfuro $-S_x-$ donde x es un número entero superior a 1. Como el tioéster reticulado se describe como un oligómero de tioésteres, los tioésteres pueden describirse como el monómero a partir del cual se producen los tioésteres reticulados.

En un aspecto, la composición de tioéster reticulado comprende un oligómero de tioéster con al menos dos monómeros de tioéster unidos por una unión polisulfuro con una estructura $-S_Q-$, donde Q es un número entero superior a 1. En un aspecto, la unión polisulfuro puede ser la unión polisulfuro $-S_Q-$, donde Q es 2, 3, 4, o mezclas de los mismos. En otras formas de realización, Q puede ser 2; de manera alternativa, 3; o de manera alternativa, 4.

En un aspecto, la composición de tioéster reticulado comprende un oligómero de tioéster con al menos 3 monómeros tioéster unidos por uniones polisulfuro; de manera alternativa, 5 monómeros tioéster unidos por uniones polisulfuro; de manera alternativa, 7 monómeros tioéster unidos por uniones polisulfuro; o de manera alternativa, 10 monómeros tioéster unidos por uniones polisulfuro. En otras formas de realización más, la composición de tioéster reticulado comprende un oligómero de tioéster con 3 a 20 monómeros tioéster unidos por uniones polisulfuro; de manera alternativa, de 5 a 15 monómeros tioéster unidos por uniones polisulfuro; o de manera alternativa, de 7 a 12 monómeros tioéster unidos por uniones polisulfuro.

En un aspecto, la composición de tioéster reticulado comprende monómeros tioéster y oligómeros tioéster. En algunas formas de realización, la composición de tioéster reticulado tiene un peso molecular medio de oligómero tioéster y monómero tioéster combinado superior a 2.000. En otras formas de realización, la composición de tioéster reticulado tiene un peso molecular medio de oligómero tioéster y monómero tioéster combinado superior a 5.000; o de manera alternativa, superior a 10.000. En otras formas de realización más, la composición de tioéster reticulado tiene un peso molecular medio de oligómero tioéster y monómero tioéster combinado comprendido entre 2.000 y 20.000; de manera alternativa, entre 3.000 y 15.000; o de manera alternativa, entre 7.500 y 12.500.

En un aspecto, los monómeros tioéster y los oligómeros tioéster tienen un contenido de azufre de tiol total superior a 0,5. En otras formas de realización, los monómeros de tioéster y los oligómeros tioéster tienen un contenido de azufre de tiol total superior a 1; de manera alternativa, superior a 2; de manera alternativa, superior a 4. En otras formas de realización más, los monómeros de tioéster y los oligómeros de tioéster tienen un contenido de azufre de tiol total de 0,5 a 8; de manera alternativa, de 4 a 8; o de manera alternativa, de 0,5 a 4.

En un aspecto, los monómeros tioéster y los oligómeros tioéster tienen un contenido de azufre total superior a 8. En algunas formas de realización, los monómeros tioéster y los oligómeros tioéster tienen un contenido de azufre total superior a 10; de manera alternativa, superior a 12. En otras formas de realización más, los monómeros de tioéster y los oligómeros tioéster tienen un contenido de azufre total comprendido entre el 8 y el 15 por ciento en peso; de manera alternativa, entre el 9 y el 14; o de manera alternativa, entre el 10 y el 13.

Las composiciones de tioéster reticulado también pueden describirse como un producto producido mediante el proceso que comprende poner en contacto un tioéster con un agente oxidante y puede limitarse aún más mediante el proceso como se describe en la presente.

Composiciones de éster que contienen sulfuro

Las composiciones de aceite de éster que contienen sulfonato también pueden describirse como un producto producido mediante el proceso que comprende poner en contacto un éster que contiene ácido sulfónico con una base y puede limitarse aún más mediante el proceso como se describe en la presente.

Proceso para fabricar una composición de tioéster

La presente invención según las reivindicaciones 4 y 5 proporciona unos procesos para producir una composición de tioéster como formas de realización de la presente invención. Como una forma de realización, la presente inven-

ES 2 356 165 T3

ción incluye ventajosamente un proceso para producir una composición de tioéster poniendo en contacto sulfuro de hidrógeno y una composición de éster insaturado que contiene ésteres insaturados y haciendo reaccionar el sulfuro de hidrógeno y los ésteres insaturados para formar o producir la composición de tioéster.

5 En algunas formas de realización de la presente invención que incluyen producir composiciones de tioéster, la composición de éster insaturado es un aceite de origen natural. En un aspecto, la composición de éster insaturado es aceite de soja o de manera alternativa el aceite de ricino. Otros tipos adecuados de composiciones de éster insaturado se describen en la presente y puede utilizarse en los procesos para producir las composiciones de tioéster.

10 *Tioésteres de ésteres insaturados*

Como una forma de realización de la presente invención, los tioésteres descritos en la presente pueden producirse mediante un proceso que comprende poner en contacto sulfuro de hidrógeno y una composición de éster insaturado y hacer reaccionar el sulfuro de hidrógeno y la composición de éster insaturado para formar la composición de tioéster.

15 En una forma de realización, la composición de éster insaturado incluye ésteres insaturados con un promedio de al menos 1,5 grupos éster y un promedio de al menos 1,5 dobles enlaces carbono-carbono por molécula de éster insaturado. En esta forma de realización, la composición de tioéster incluye moléculas de tioéster con una relación molar entre sulfuros cíclicos y grupos tiol inferior a 1,5.

20 Los procesos de producción de la composición de tioéster pueden aplicarse a cualquiera de los ésteres insaturados descritos en la presente y utilizarse para producir cualquiera de los tioésteres descritos en la presente. El proceso para producir la composición de tioéster también puede incluir cualquier condición de proceso o etapa de proceso adicional descrita en la presente.

25 En algunos aspectos, la reacción entre el sulfuro de hidrógeno y el éster insaturado se produce en presencia de un disolvente. En otros aspectos, la reacción entre el éster insaturado y el sulfuro de hidrógeno se produce en ausencia sustancial de disolvente. Cuando el disolvente está presente, el disolvente puede seleccionarse de entre el grupo que consiste en un hidrocarburo alifático, un éter, un compuesto aromático, un alcohol, o combinaciones de los mismos. En formas de realización adicionales, el disolvente puede ser un hidrocarburo alifático, un éter, o un compuesto aromático.

30 En general, el disolvente, independientemente de su clase química, incluye de 1 a 20 átomos de carbono; o de manera alternativa, de 3 a 10 átomos de carbono. Cuando el disolvente incluye un disolvente alifático, el disolvente alifático es butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, octano, o cualquier mezcla de los mismos. Cuando el disolvente incluye un disolvente aromático, el disolvente aromático es benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, o cualquier mezcla de los mismos. Cuando el disolvente incluye un alcohol, el alcohol es metanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 35 2-metil-2-propanol, o mezclas de los mismos. Cuando el disolvente incluye un éter, el éter es éter etílico, dipropil éter, tetrahidrofurano, o mezclas de los mismos. Otros tipos de disolventes adecuados se pondrán de manifiesto para los expertos en la materia y deben considerarse dentro del alcance de la presente invención.

40 Cuando se utiliza un disolvente para la reacción entre el éster insaturado y el sulfuro de hidrógeno, la cantidad de disolvente puede ser cualquier cantidad que facilite la reacción. En algunas formas de realización, la masa del disolvente es inferior a 30 veces la masa del éster insaturado. En otras formas de realización, la masa del disolvente es inferior a 20 veces la masa del éster insaturado; de manera alternativa, inferior a 15 veces la masa del éster insaturado, de manera alternativa, inferior a 10 veces la masa del éster insaturado; o de manera alternativa, inferior a 5 veces la masa del éster insaturado. En otras formas de realización, la masa del disolvente es de 2 veces a 20 veces la masa del éster insaturado; de manera alternativa, de 3 veces a 15 veces la masa del éster insaturado; de manera alternativa, 45 4 veces a 15 veces la masa del éster insaturado; o de manera alternativa, de 5 veces a 10 veces la masa del éster insaturado.

50 La relación molar entre el sulfuro de hidrógeno y los equivalentes molares de los dobles enlaces carbono-carbono de éster insaturado utilizada en el proceso para producir la composición de tioéster puede ser cualquier relación molar que produzca el tioéster deseado. Los equivalentes molares de dobles enlaces carbono-carbono de éster insaturado se calculan mediante la ecuación:

$$55 \quad \frac{UES\ Mass}{UES\ GMW} \times UES\ C=C$$

60 En esta ecuación, UES GMW es el peso molecular medio en gramos del éster insaturado, UES Mass es la masa del éster insaturado de materia prima y UES C=C es el número medio de dobles enlaces por molécula de éster insaturado. En algunas formas de realización, las moléculas de tioéster tienen una relación molar entre sulfuro de hidrógeno y dobles enlaces carbono-carbono de éster insaturado superior a 2. En otras formas de realización, la relación molar entre el sulfuro de hidrógeno y los dobles enlaces carbono-carbono de éster insaturado es superior a 5; de manera alternativa, superior a 10; de manera alternativa, superior a 15; o de manera alternativa superior a 20. En otras formas de realización, la relación molar entre el sulfuro de hidrógeno y los dobles enlaces carbono-carbono de éster insaturado puede ser de 2 a 500; de manera alternativa, de 5 a 200; de manera alternativa, de 10 a 100; o, de manera alternativa, 65 de 100 a 200.

ES 2 356 165 T3

En algunos aspectos la reacción entre el éster insaturado y el sulfuro de hidrógeno se cataliza. En algunas formas de realización, la reacción del éster insaturado y el sulfuro de hidrógeno se puede catalizar por un catalizador heterogéneo o un catalizador homogéneo. En otras formas de realización, la reacción del éster insaturado y el sulfuro de hidrógeno se inicia por un iniciador de radicales libres o radiación ultravioleta (UV). Otros procedimientos adecuados de catálisis e iniciación se pondrán de manifiesto para los expertos en la materia y deben considerarse dentro del alcance de la presente invención.

El catalizador heterogéneo se selecciona de entre el grupo que consiste en arcillas ácidas (como Filtrol®-24, comercialmente disponible en Englehard), zeolitas ácidas (como LZY-84, comercialmente disponible en UOP), catalizadores soportados de óxido de cobalto/molibdeno (como TK-554, comercialmente disponible en Haldor-Topsoe), y catalizadores de óxido soportados de níquel/molibdeno (como TK-573, comercialmente disponible en Haldor-Topsoe). El catalizador homogéneo es ácido sulfónico de metano o ácido sulfónico de tolueno. Otros tipos adecuados de catalizadores homogéneos y heterogéneos se pondrán de manifiesto para los expertos en la materia y deben considerarse dentro del alcance de la presente invención.

El iniciador de radicales libres puede ser cualquier iniciador de radicales libres capaz de formar radicales libres bajo fotólisis térmica o por luz. En general, el iniciador de radicales libres se selecciona de entre los compuestos de clase general con un grupo -N=N- o un grupo -O-O-. Clases específicas de iniciadores de radicales libres incluyen compuestos diazo, peróxidos de dialquilo, hidroperóxidos y ésteres peroxi. Iniciadores específicos incluyen azobenceno, 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo), 4,4'-azobis(4-ácido cianovalérico), 1,1'-azobis(ciclohexanecarbonitrilo), 2,2'-azobis(2-metilpropano), 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) dihidrocloruro, metilpropionitrilo, azodicarboxamida, hidroperóxido de terc-butilo, peróxido de di-terc-butilo, octilperbenzoato. En algunas formas de realización, la reacción iniciada por radicales libres se lleva a cabo a una temperatura de reacción dentro de los $\pm 50^{\circ}\text{C}$ de la vida media de 1 hora del iniciador de radicales libres. En otras formas de realización, la reacción iniciada por radicales libres se lleva a cabo a una temperatura de reacción dentro de los $\pm 25^{\circ}\text{C}$ de la vida media de 1 hora del iniciador de radicales libres; de manera alternativa, a una temperatura de reacción dentro de los $\pm 20^{\circ}\text{C}$ de la vida media de 1 hora del iniciador de radicales libres; de manera alternativa, a una temperatura de reacción dentro de los $\pm 15^{\circ}\text{C}$ de la vida media de 1 hora del iniciador de radicales libres; de manera alternativa, a una temperatura de reacción dentro de los $\pm 10^{\circ}\text{C}$ de la vida media de 1 hora del iniciador de radicales libres. En formas de realización, en las que la reacción del catalizador iniciador de radicales libres del éster insaturado y el sulfuro de hidrógeno se inicia mediante fotólisis por luz, la luz puede ser cualquier luz capaz de crear radicales libres. En algunas formas de realización la luz es radiación UV.

En otro aspecto, la reacción del éster insaturado y el sulfuro de hidrógeno se inicia por radiación UV. En estas formas de realización, la radiación UV puede ser cualquier radiación UV capaz de iniciar la reacción del éster insaturado y el sulfuro de hidrógeno. En algunas formas de realización, la radiación UV se genera por una lámpara de mercurio de presión media. Aunque la radiación UV ha sido descrita como la fuente de luz, otros tipos adecuados de fuentes de luz se pondrán de manifiesto para los expertos en la materia y deben considerarse dentro del alcance de la presente invención.

La reacción del éster insaturado y el sulfuro de hidrógeno puede producirse en un reactor de lotes o en un reactor continuo. Reactores continuos de ejemplo incluyen reactores con agitación continua, reactores de lecho fijo, y similares. Reactores de lotes de ejemplo incluyen reactores de lotes de UV. Otros tipos de reactores continuos y discontinuos que pueden utilizarse en las formas de realización de la presente invención se pondrán de manifiesto para los expertos en la materia y deben considerarse dentro del alcance de la presente invención.

Cuando se utiliza un reactor continuo, puede utilizarse una velocidad de alimentación espacial horaria en peso de éster insaturado que oscila entre 0,1 y 5 para producir el tioéster deseado. De manera alternativa, la velocidad de alimentación espacial horaria en peso de éster insaturado oscila entre 0,1 y 5; de manera alternativa, de 0,1 a 2. De manera alternativa, la velocidad de alimentación espacial horaria en peso de éster insaturado es 0,1; de manera alternativa, la velocidad de alimentación espacial horaria en peso de éster insaturado es 0,25; o de manera alternativa, la velocidad de alimentación espacial horaria en peso de éster insaturado es 2.

El tiempo necesario para la reacción del éster insaturado y el sulfuro de hidrógeno puede ser cualquier tiempo necesario para formar el tioéster descrito. En general, el tiempo necesario para la reacción del éster insaturado y el sulfuro de hidrógeno es al menos 5 minutos. En algunas formas de realización, el tiempo necesario para la reacción del éster insaturado y el sulfuro de hidrógeno va de 5 minutos a 72 horas; de manera alternativa, de 10 minutos a 48 horas; o de manera alternativa, de 15 minutos a 36 horas.

En formas de realización, el proceso para producción del tioéster comprende adicionalmente una etapa para eliminar el sulfuro de hidrógeno excedente o residual después de hacer reaccionar el sulfuro de hidrógeno y la composición de éster insaturado. En algunas formas de realización, el tioéster se separa al vacío. En algunas formas de realización, el tioéster se separa al vacío a una temperatura que oscila entre 25°C y 250°C ; o de manera alternativa, entre 50°C y 200°C . En otras formas de realización, el tioéster se asperja con un gas inerte para eliminar el sulfuro de hidrógeno. En algunas formas de realización, el tioéster se asperja con un gas inerte a una temperatura entre 25°C y 250°C ; o de manera alternativa, entre 50°C y 200°C . En algunos aspectos, el gas inerte es nitrógeno. En general, el tioéster separado o asperjado comprende menos del 0,1 por ciento en peso de sulfuro de hidrógeno. En otras formas de realización, el tioéster separado o asperjado comprende menos del 0,05 por ciento en peso de azufre; de manera alternativa, menos

ES 2 356 165 T3

del 0,025 por ciento en peso de sulfuro de hidrógeno, o de manera alternativa, menos del 0,01 por ciento en peso de sulfuro de hidrógeno.

5 La reacción entre el éster insaturado y el sulfuro de hidrógeno puede llevarse a cabo a cualquier temperatura capaz de formar el tioéster. En algunas formas de realización, el éster insaturado y el sulfuro de hidrógeno pueden hacerse reaccionar a una temperatura superior a -20°C. En otras formas de realización, el éster insaturado y el sulfuro de hidrógeno pueden hacerse reaccionar a una temperatura superior a 0°C; de manera alternativa, superior a 20°C; de manera alternativa, superior a 50°C; de manera alternativa, superior a 80°C; o de manera alternativa superior a 100°C. En otras formas de realización más, el éster insaturado y el sulfuro de hidrógeno pueden hacerse reaccionar a una temperatura de -20°C a 200°C; de manera alternativa, de 120°C a 240°C; de manera alternativa, de 170°C a 210°C; de manera alternativa, de 185°C a 195°C; de manera alternativa, de 20°C a 200°C; de manera alternativa, de 20°C a 170°C; o de manera alternativa, de 80°C a 140°C.

15 La reacción entre el éster insaturado y el sulfuro de hidrógeno puede llevarse a cabo a cualquier presión que mantenga una parte del sulfuro de hidrógeno en estado líquido. En algunas formas de realización la reacción del éster insaturado y el sulfuro de hidrógeno puede llevarse a cabo a una presión comprendida entre 100 psig (6,89 bar) y 2.000 psig (138,0 bar). En otras formas de realización, la reacción del éster insaturado y el sulfuro de hidrógeno puede llevarse a cabo a una presión comprendida entre 150 y 1.000 psig (10,3 a 68,9 bar); o de manera alternativa de 200 a 600 psig (13,8 a 41,4 bar).

20 Los tioésteres con un bajo contenido de sulfuro cíclico pueden producirse utilizando el proceso divulgado. En un aspecto, el proceso para producir el tioéster forma o produce un tioéster con una relación molar entre sulfuro cíclico y grupos tiol inferior a 1,5. En la presente se divulgan relaciones molares adicionales entre sulfuro cíclico y grupos tiol.

25 Además de un menor contenido de sulfuro cíclico, los tioésteres con una relación molar baja entre doble enlace carbono-carbono y grupo tiol también puede producirse utilizando el proceso divulgado. En un aspecto, el proceso descrito en la presente produce el tioéster con una relación molar entre doble enlace carbono-carbono y grupo tiol inferior a 1,5. En la presente se divulgan relaciones molares adicionales entre doble enlace carbono-carbono y grupo tiol.

30 En algunos aspectos, el proceso divulgado en la presente produce las moléculas de tioéster con un promedio superior al 5 por ciento en peso de azufre de tiol. En la presente se divulgan contenidos de azufre de tiol adicionales. En otros aspectos, el proceso para producir un tioéster forma un tioéster con más del 40 por ciento de cadenas laterales totales de tioéster que incluyen azufre. En la presente se divulgan otros porcentajes de cadenas laterales totales de tioéster que comprenden azufre.

35 En algunas formas de realización, el proceso para producir una composición de tioéster incluye poner en contacto un éster insaturado y sulfuro de hidrógeno y hacer reaccionar el éster insaturado y el sulfuro de hidrógeno para formar un tioéster. El tioéster comprende moléculas de tioéster con una relación entre sulfuro cíclico y grupos tiol inferior a 1,5.

Proceso para fabricar una composición de hidroxitioéster

45 La presente invención proporciona según la reivindicación 17 un proceso para producir un hidroxitioéster como forma de realización de la presente invención. Como una forma de realización, la presente invención incluye un proceso para producir el hidroxitioéster. El proceso comprende las etapas de poner en contacto sulfuro de hidrógeno y una composición de éster insaturado epoxidado y hacer reaccionar el sulfuro de hidrógeno y el éster insaturado epoxidado para formar el hidroxitioéster.

Hidroxitioéster a partir de sulfuro de hidrógeno y una composición de éster insaturado epoxidado

50 Como una forma de realización de la presente invención, la composición de hidroxitioéster se produce mediante un proceso que comprende las etapas de poner en contacto sulfuro de hidrógeno y una composición de éster insaturado epoxidado y hacer reaccionar el sulfuro de hidrógeno y el éster insaturado epoxidado para producir la composición de hidroxitioéster.

55 En algunas formas de realización, la composición de éster insaturado epoxidado incluye ésteres insaturados epoxidados con un promedio de al menos 1 grupo éster y un promedio de al menos 1 grupo epóxido por molécula de éster insaturado epoxidado.

60 El proceso para la producción y la preparación de la composición de hidroxitioéster puede aplicarse a cualquiera de los ésteres insaturados epoxidados descritos en la presente y utilizarse para producir cualquier hidroxitioéster descrito en la presente. El proceso para producir el hidroxitioéster también puede incluir cualquier condición de proceso o etapa de proceso adicional como se describe en la presente. Además, el proceso para producir el hidroxitioéster puede formar cualquier hidroxitioéster descrito en la presente.

65 En algunas formas de realización, la composición de éster insaturado epoxidado es un aceite de origen natural epoxidado. En algunas formas de realización, la composición de éster insaturado epoxidado es aceite de soja. Otros

ES 2 356 165 T3

tipos adecuados de composiciones de éster insaturado epoxidado, que incluyen los aceites de origen natural descritos en la presente, se pondrán de manifiesto para los expertos en la materia y deben incluirse en el ámbito de la presente invención.

5 En algunos aspectos, el hidroxitióéster se produce poniendo en contacto sulfuro de hidrógeno con el aceite de origen natural epoxidado bajo las condiciones de reacción para formar el hidroxitióéster en presencia de un catalizador opcional. En algunas formas de realización, el catalizador puede ser un catalizador heterogéneo o un catalizador homogéneo. En la presente se describen ejemplos de catalizadores adecuados. Tipos adicionales de catalizadores adecuados se pondrán de manifiesto para los expertos en la materia y deben considerarse dentro del alcance de la
10 presente invención.

En algunos aspectos la reacción entre el éster insaturado epoxidado se produce en presencia de un disolvente. En otros aspectos la reacción entre el éster insaturado epoxidado y el sulfuro de hidrógeno se produce en ausencia sustancial de disolvente. En aspectos que incluyen la presencia de un disolvente, el disolvente se selecciona de entre los
15 grupos que consisten en un hidrocarburo alifático, un éter, un compuesto aromático, y combinaciones de los mismos. En general, el disolvente, independientemente de su clase química, incluye de 1 a 20 átomos de carbono; o de manera alternativa, de 3 a 10 átomos de carbono. Cuando el disolvente incluye el hidrocarburo alifático, el hidrocarburo alifático es butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, octano, o cualquier mezcla de los mismos. Cuando el disolvente incluye el compuesto aromático, el compuesto aromático es benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, o cualquier mezcla
20 de los mismos. Cuando el disolvente incluye el éter, el éter es el éter etílico, dipropil éter, tetrahidrofurano, o cualquier mezcla de los mismos. Otros disolventes adecuados se pondrán de manifiesto para los expertos en la materia y deben considerarse dentro del alcance de la presente invención.

Cuando se utilice un disolvente para la reacción entre el sulfuro de hidrógeno y el éster insaturado epoxidado, la
25 cantidad de disolvente puede ser cualquier cantidad que facilite la reacción. En algunas formas de realización, la masa del disolvente es inferior a 30 veces la masa de éster insaturado epoxidado. En otras formas de realización, la masa del disolvente es inferior a 20 veces la masa de éster insaturado epoxidado, de manera alternativa, inferior a 15 veces la masa de éster insaturado epoxidado; de manera alternativa, inferior a 10 veces la masa de éster insaturado epoxidado; o de manera alternativa, inferior a 5 veces la masa de éster insaturado epoxidado. En otras formas de realización, la masa
30 del disolvente es de 2 veces a 20 veces la masa de éster insaturado epoxidado; de manera alternativa, de 3 veces a 15 veces la masa de éster insaturado epoxidado; de manera alternativa, de 4 veces a 15 veces la masa de éster insaturado epoxidado; o de manera alternativa, de 5 veces a 10 veces la masa de éster insaturado epoxidado.

El sulfuro de hidrógeno respecto a los equivalentes molares de los grupos epóxido en el éster insaturado epoxidado (en lo sucesivo “relación molar entre sulfuro de hidrógeno y grupo”) utilizado en el proceso para producir el
35 hidroxitióéster puede ser cualquier relación molar entre sulfuro de hidrógeno y grupo epóxido que produzca el hidroxitióéster deseado. Los equivalentes molares de los grupos epoxidados del éster insaturado epoxidado pueden calcularse mediante la ecuación:

$$40 \quad \frac{EUES \text{ Mass}}{EUES \text{ GMW}} \times EUES \text{ Epoxide}$$

45 En esta ecuación, EUES GMW es el peso molecular medio en gramos del éster insaturado epoxidado, EUES Mass es la masa del éster insaturado epoxidado, y EUES Epoxide es el número medio de grupos epóxido por molécula de éster insaturado epoxidado. En algunas formas de realización, la relación molar entre sulfuro de hidrógeno y grupo epóxido es superior a 0,2. En otras formas de realización, la relación molar entre sulfuro de hidrógeno y grupo epóxido es superior a 0,5; de manera alternativa, superior a 1; o, de manera alternativa, superior a 2. En otras formas de
50 realización, la relación molar entre sulfuro de hidrógeno y grupo epóxido oscila entre 0,2 y 5; de manera alternativa, entre 0,5 y 4; o de manera alternativa, entre 0,75 y 3. En algunas formas de realización, la relación molar entre sulfuro de hidrógeno y grupo epóxido es superior a 2. En otras formas de realización, la relación molar entre sulfuro de hidrógeno y grupo epóxido es superior a 5; de manera alternativa, superior a 10; de manera alternativa, superior a 15; o, de manera alternativa, superior a 20. En otras formas de realización, la relación molar entre sulfuro de hidrógeno y grupo epóxido puede ser de 0,2 a 500; de manera alternativa, de 0,5 a 400; de manera alternativa, de 1 a 300; de
55 manera alternativa, de 2 a 250; de manera alternativa, de 5 a 200; o de manera alternativa, de 10 a 100.

La reacción del éster insaturado epoxidado y el sulfuro de hidrógeno puede producirse en un reactor de lotes o en un reactor continuo. En la presente se describen tipos adecuados de reactores continuos y discontinuos. Otros tipos
60 adecuados de reactores continuos y discontinuos se pondrán de manifiesto para los expertos en la materia y deben considerarse dentro del alcance de la presente invención.

El tiempo necesario para la reacción del éster insaturado epoxidado y el sulfuro de hidrógeno puede ser cualquier tiempo necesario para formar el hidroxitióéster descrito. En general, el tiempo necesario para la reacción del éster
65 insaturado epoxidado y el sulfuro de hidrógeno es al menos 15 minutos. En algunas formas de realización, el tiempo necesario para la reacción del éster insaturado y el sulfuro de hidrógeno va de 15 minutos a 72 horas; de manera alternativa, de 30 minutos a 48 horas; de manera alternativa, de 45 minutos a 36 horas.

ES 2 356 165 T3

La composición de hidroxitioéster incluye moléculas de hidroxitioéster con un promedio superior al 5 por ciento en peso de azufre de tiol. De manera alternativa, en algunas formas de realización, las moléculas de hidroxitioéster tienen en promedio comprendido entre el 8 y el 10 por ciento en peso de azufre de tiol.

5 En otros aspectos, el proceso que produce la composición de hidroxitioéster incluye producir moléculas de hidroxitioéster con un promedio de más del 40 por ciento de cadenas laterales totales de éster que contiene sulfuro comprende un grupo sulfuro. En la presente se describen formas de realización adicionales en las que el hidroxitioéster comprende un porcentaje de cadenas de laterales totales de éster que contiene sulfuro.

10 En formas de realización, el proceso para producir el hidroxitioéster comprende adicionalmente una etapa para eliminar el sulfuro de hidrógeno residual después de hacer reaccionar el sulfuro de hidrógeno y la composición de éster insaturado epoxidado. En algunas formas de realización, el hidroxitioéster se separa al vacío. En algunas formas de realización, el hidroxitioéster se separa al vacío a una temperatura que oscila entre 25°C y 250°C; o de manera alternativa, entre 50°C y 200°C. En otras formas de realización, el hidroxitioéster se asperja con un gas inerte para
15 eliminar el sulfuro de hidrógeno. En algunas formas de realización, el hidroxitioéster se asperja con un gas inerte a una temperatura entre 25°C y 250°C; o de manera alternativa, entre 50°C y 200°C. En algunos aspectos, el gas inerte es nitrógeno. En general, el hidroxitioéster separado o asperjado comprende menos del 0,1 por ciento en peso de sulfuro de hidrógeno. En otras formas de realización, el hidroxitioéster separado o asperjado comprende menos del 0,05 por ciento en peso de sulfuro de hidrógeno; de manera alternativa, menos del 0,025 por ciento en peso de sulfuro
20 de hidrógeno; o de manera alternativa, menos del 0,01 por ciento en peso de sulfuro de hidrógeno.

La reacción entre el sulfuro de hidrógeno y el éster insaturado epoxidado puede llevarse a cabo a cualquier temperatura capaz de formar el hidroxitioéster. En algunas formas de realización, el éster insaturado epoxidado y el sulfuro de hidrógeno puede hacerse reaccionar a una temperatura de reacción superior a -20°C. En otras formas de realización,
25 la temperatura de reacción es superior a 0°C; de manera alternativa, superior a 20°C; de manera alternativa, superior a 50°C; o de manera alternativa, superior a 80°C. En otras formas de realización más, la temperatura de reacción oscila entre -20°C y 200°C; de manera alternativa, entre 20°C y 170°C; o de manera alternativa, entre 80°C y 140°C.

La reacción entre el éster insaturado epoxidado y el sulfuro de hidrógeno puede llevarse a cabo a cualquier presión de reacción que mantenga una parte considerable del sulfuro de hidrógeno en estado líquido. En algunas formas de realización, la presión de reacción oscila entre 100 psig y 2.000 psig (6,89 a 138,0 bares). En otras formas de realización, la presión de reacción oscila entre 150 y 1.000 psig (10,3 a 68,9 bar); o de manera alternativa, de 200 a 600 psig (13,8 a 41,4 bar).

35 En otro aspecto, el proceso para producir un hidroxitioéster produce un hidroxitioéster con una relación molar entre grupo epóxido y grupo tiol inferior a 3,3. En otro aspecto, el proceso para producir un hidroxitioéster produce un hidroxitioéster con una relación molar entre grupo epóxido y grupo tiol inferior a 2. En la presente se describen otras relaciones molares entre grupo epóxido y grupo tiol del hidroxitioéster. De manera alternativa, la relación molar entre grupo epóxido y grupo tiol del hidroxitioéster puede ser inferior a 1,5; de manera alternativa, inferior a 1,0; de manera
40 alternativa, inferior a 0,5; de manera alternativa, inferior a 0,25; o de manera alternativa, inferior a 0,1. En otras formas de realización, el hidroxitioéster puede estar sustancialmente libre de grupos epóxido.

En otro aspecto, el proceso para producir hidroxitioéster produce un hidroxitioéster en el que al menos el 20 por ciento de las cadenas laterales comprenden un grupo α -hidroxitiol. En la presente se describen otras formas de
45 realización de hidroxitioéster en el que el hidroxitioéster contiene un porcentaje de cadenas laterales que comprenden grupos α -hidroxitiol.

Proceso para producir un tioéster reticulado

50 Como una forma de realización de la presente invención, se proporciona un proceso para producir una composición de tioéster reticulado según la reivindicación 24. Como mínimo, en algunas formas de realización, el proceso para producir la composición de tioéster reticulado comprende poner en contacto una composición de tioéster con un agente oxidante y hacer reaccionar la composición de tioéster y un agente oxidante para formar el oligómero de tioéster con al menos dos monómeros de tioéster unidos por una unión polisulfuro con la estructura $-S_Q-$, en la que Q es un número
55 entero superior a 1. El procedimiento divulgado puede aplicarse a cualquier tioéster descrito en el presente documento para producir cualquier composición de tioéster reticulado como se describe en la presente. El proceso para producir la composición de tioéster reticulado también puede incluir las condiciones de proceso o etapas de proceso adicionales como se describe en la presente.

60 En un aspecto, el agente oxidante puede ser azufre elemental, oxígeno, o peróxido de hidrógeno. En algunas formas de realización, el agente oxidante puede ser azufre elemental. En otras formas de realización, el agente oxidante puede ser oxígeno. En algunas formas de realización de agente oxidante de oxígeno, el agente oxidante es aire. En formas de realización adicionales, el agente oxidante es peróxido de hidrógeno.

65 Cuando se utiliza azufre elemental como agente oxidante, la cantidad de azufre elemental utilizada para formar la composición de tioéster reticulado se determina como una función del contenido de azufre de tiol de la composición de tioéster. En un aspecto, la relación en peso entre azufre elemental y azufre de tiol en la composición de tioéster es al menos 0,5. En algunas formas de realización, la relación en peso entre azufre elemental y azufre de tiol en la

ES 2 356 165 T3

composición de tioéster es al menos 5; de manera alternativa, al menos 10, de manera alternativa, al menos 15, o de manera alternativa, al menos 20. En otras formas de realización, la relación en peso entre azufre elemental y azufre de tiol en la composición de tioéster oscila entre 0,5 y 32; de manera alternativa, oscila entre 1 y 24, de manera alternativa, oscila entre 2 y 16; o de manera alternativa, oscila entre 3 y 10.

En un aspecto, la reacción del tioéster y el azufre elemental se produce en presencia de un catalizador. El catalizador puede ser cualquier catalizador que catalice la formación de la unión polisulfuro entre al menos dos monómeros tioéster. En algunas formas de realización, el catalizador es una amina. En formas de realización adicionales, el catalizador es una amina terciaria.

La formación del tioéster reticulado puede producirse en un reactor de lotes o en un reactor continuo, como se describe en la presente. La formación del tioéster reticulado puede producirse a cualquier temperatura capaz de formar el tioéster. En algunas formas de realización, la formación del tioéster reticulado puede producirse a una temperatura superior a 25°C. En otras formas de realización, la formación del tioéster reticulado puede producirse a una temperatura superior a 50°C; de manera alternativa, superior a 70°C; o, de manera alternativa, superior a 80°C. En otras formas de realización más, la formación del tioéster reticulado se produce a una temperatura de 25°C a 150°C; de manera alternativa, de 50°C a 150°C; de manera alternativa, de 70°C a 120°C; o de manera alternativa, de 80°C a 110°C.

El tiempo necesario para formar el tioéster reticulado puede ser cualquier tiempo necesario para formar el tioéster reticulado deseado. En general, el tiempo necesario para formar el tioéster reticulado es al menos 15 minutos. En algunas formas de realización, el tiempo necesario para formar el tioéster reticulado es al menos 30 minutos; de manera alternativa, al menos 1 hora; o de manera alternativa, al menos 2 horas. En otras formas de realización adicionales, el tiempo necesario para formar el tioéster reticulado va de 15 minutos a 72 horas; de manera alternativa, de 30 minutos a 48 horas; de manera alternativa, de 1 hora minutos a 36 horas; o de manera alternativa, de 2 horas a 24 horas.

En formas de realización, el proceso para producir el tioéster reticulado comprende adicionalmente una etapa para eliminar el sulfuro de hidrógeno residual. En algunas formas de realización el tioéster reticulado se separa al vacío. En algunas formas de realización, el tioéster reticulado se separa al vacío a una temperatura entre 25°C y 250°C; de manera alternativa, entre 50°C y 200°C; o de manera alternativa, 75 y 150°C. En algunas formas de realización, el aceite de tioéster reticulado se asperja con un gas inerte para eliminar el sulfuro de hidrógeno residual. En otras formas de realización, el tioéster reticulado se asperja con un gas inerte a una temperatura entre 25°C y 250°C; de manera alternativa, entre 50°C y 200°C; o de manera alternativa, entre 75 y 150°C. En otras formas de realización más, la separación al vacío se lleva a cabo mientras se asperja el tioéster reticulado con un gas inerte. En otras formas de realización más, la separación al vacío se lleva a cabo mientras se asperja el tioéster reticulado un gas inerte a una temperatura entre 25°C y 250°C; de manera alternativa, entre 50° y 200°C; o de manera alternativa, 75 y 150°C. En algunas formas de realización, el gas inerte es nitrógeno.

En general, el tioéster reticulado separado o asperjado comprende menos del 0,1 por ciento en peso de sulfuro de hidrógeno. En otras formas de realización, el aceite de éster que contiene tiol separado o asperjado comprende menos del 0,05 por ciento en peso de sulfuro de hidrógeno; de manera alternativa, menos del 0,025 por ciento en peso de sulfuro de hidrógeno; o de manera alternativa, menos del 0,01 por ciento en peso de sulfuro de hidrógeno.

Material fertilizante de liberación controlada encapsulado en polímero epoxi y/o poliuretano

De esta manera, en uno de sus aspectos, la presente invención se refiere a un material fertilizante de liberación controlada encapsulado en polímero epoxi y/o poliuretano según la reivindicación 27 ó 41. Las expresiones “fertilizante material de liberación controlada” y “material CFR” se utilizan indistintamente a lo largo de esta memoria y pretenden tener el mismo significado. Además, tal y como se utiliza a lo largo de esta memoria, la expresión “aceite vegetal” pretende tener un significado amplio e incluye fuentes de triglicéridos de ácidos grasos como el aceite de soja, el aceite de maíz, el aceite de canola, aceite de colza, y similares. El aceite vegetal más preferente para su uso en el presente documento es el aceite de soja.

En general, el material fertilizante comprende un material nutriente para plantas particulado. La elección de un material nutriente para plantas particulado útil para el presente material CRF no es particularmente restringido y está dentro de la competencia de una persona experta en la materia.

Por ejemplo, material nutriente para plantas utilizado puede seleccionarse de entre los divulgados en Hudson. Preferentemente, un nutriente para plantas de este tipo comprende un compuesto soluble en agua, más preferentemente un compuesto que contenga al menos un elemento seleccionado de entre el grupo que consiste en nitrógeno, fósforo, potasio, azufre, micronutrientes y mezclas de los mismos. Un nutriente para plantas preferente de este tipo comprende urea. Otros ejemplos útiles de nutrientes para plantas se enseñan en la patente estadounidense 5.571.303 [Bexton] y/o la patente estadounidense 6.663.636 [Geiger *et al.*], - p. ej., sulfato de amonio, fosfato de amonio y mezclas de los mismos. Ejemplos no limitativos de micronutrientes útiles pueden seleccionarse de entre el grupo que consiste en cobre, zinc, boro, manganeso, hierro y mezclas de los mismos.

Preferentemente, el recubrimiento rodea el material nutriente para plantas en una cantidad en el intervalo que oscila entre el 0,1 y el 20 por ciento en peso, más preferentemente de 2,0 a 15 por ciento en peso, y lo más preferentemente de 2,5 a 10 por ciento en peso, en base al peso del material nutriente para plantas.

ES 2 356 165 T3

En una forma de realización preferente de la presente invención, el aceite vegetal que contiene azufre como el único compuesto que contienen hidrógeno activo para la reacción con el isocianato (p. ej., en el caso en el que el recubrimiento deseado sea un poliuretano) o para la reacción con el componente de resina epoxi (es decir, en el caso en el que el recubrimiento deseado sea un polímero epoxi). De manera alternativa, es posible utilizar una combinación de aceite vegetal que contiene azufre y otro compuesto que contenga hidrógeno activo - p. ej., un poliol.

La elección del poliol no es particularmente restringida y está dentro de la competencia de una persona experta en la materia. Un poliol en el presente documento se refiere a un compuesto que contiene hidrógeno activo reactiva al isocianato. El poliol puede ser un único tipo de poliol o una mezcla de polioles diferentes. Por ejemplo, el poliol puede ser un esqueleto terminado en hidroxilo de un miembro seleccionado de entre el grupo que comprende poliéter, poliéster, policarbonato, polidieno y policaprolactona. Preferentemente, tal poliol se selecciona de entre el grupo que comprende polihidrocarburos terminados en hidroxilo, triglicéridos de ácidos grasos, poliésteres terminados en hidroxilo, poliésteres terminados en hidroximetilo, perfluorometilenos terminados en hidroximetilo, polialquilenéter glicoles, polialquilenarilenéter glicoles y polialquilenéter trioles. Más preferentemente los polioles se seleccionan de entre el grupo que comprende glicoles de polietileno, poliéster de ácido adípico y etilenglicol, poli(butilenglicol), poli(propilenglicol) y polibutadieno terminado en hidroxilo - véase, por ejemplo, la patente británica nº 1.482.213. El más preferente como poliol es un poliol de poliéter. Preferentemente, un poliol de poliéter de este tipo tiene un peso molecular en el intervalo que oscila entre 60 y 20.000, más preferentemente de 60 a 10.000, y lo más preferentemente de 60 a 8.000.

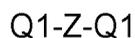
Si se utiliza, una clase preferente particular de polioles son los polioles que comprenden de 2 a 12 restos hidroxilo. Preferentemente, tales polioles son aquellos con bajo peso equivalente y alta funcionalidad. El peso equivalente preferente es 29-400. Lo más preferentemente, el peso equivalente es 29-200. Lo más preferentemente, el peso equivalente es 29-150. La funcionalidad del poliol tal como se utiliza en la presente se refiere a la funcionalidad preferente de la unidad básica (o el monómero). Preferentemente, la funcionalidad del poliol está entre 2 y 12, más preferentemente entre 3 y 8, y lo más preferentemente entre 3 y 6. Más preferentemente, un poliol de poliéter de este tipo se hace utilizando una amina como iniciador. Lo más preferentemente, el poliol comprende una mezcla de Huntsman Jeffol A480TM y otro poliol, preferentemente, aceite de ricino.

Además, el poliol, si se utiliza, puede derivarse de fuentes de triglicéridos de ácidos grasos, como soja, maíz, canola y similares (p. ej. para producir aceites modificados naturales). Un ejemplo de un poliol sintético de este tipo que comprende una base de canola está comercialmente disponible en Urethane Soy Systems Corp. (Princeton, Illinois) con una funcionalidad por encima de 3. Puede utilizarse una mezcla de polioles con una distribución en peso molecular y una relación prescrita, por ejemplo, Huntsman Jeffol A480TM o 800TM con etilenglicol, Huntsman Jeffol A480TM o 800TM con poliol de óleo, Huntsman Jeffol A480TM o 800TM con polietilenglicol, Huntsman Jeffol A480TM o 800TM con polipropilenglicol, Huntsman Jeffol A480TM o 800TM con una mezcla de polipropileno (o polietileno) glicol en peso molecular y funcionalidad diferente.

El isocianato adecuado para su uso en la producción del recubrimiento no es particularmente restringido y la elección del mismo está dentro de la competencia de una persona experta en la materia. El isocianato puede ser un único tipo de isocianato o una mezcla de diferentes isocianatos. En general, el compuesto de isocianato adecuado para su uso puede representarse mediante la fórmula general:



en la que i es un número entero de dos o más y Q es un radical orgánico con la valencia de i . Q puede ser un grupo hidrocarburo sustituido o no sustituido (p. ej., un grupo arileno o alquileno). Además, Q puede representarse mediante la fórmula general:



en la que $Q1$ es un grupo de alquileno o arileno y Z se elige de entre el grupo que consiste en $-O-$, $-O-Q1-$, $-CO-$, $-S-$, $-S-Q1-S-$ y $-SO2-$. Ejemplos de compuestos de isocianato que entran dentro del alcance de esta definición incluyen diisocianato de hexametileno, 1,8-diisocianato-p-naftaleno, diisocianato de xililo, $(OCNCH_2CH_2CH_2OCH_2O)_2$, 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, diisocianatos de fenileno, diisocianatos de tolueno, diisocianatos de clorofenileno, difenilmetano-4,4'-diisocianato, naftaleno-1,5-diisocianato, trifenilmetano-4,4',4'-triisocianato y isopropilbenceno-alfa-4-diisocianato.

En otra forma de realización, Q también puede representar un radical poliuretano con una valencia de i . En este caso $Q(NCO)_i$ es un compuesto conocido comúnmente en la técnica como prepolímero. En general, puede prepararse un prepolímero haciendo reaccionar un exceso estequiométrico de un compuesto de isocianato (como se ha analizado anteriormente en la presente) con el aceite vegetal que contiene azufre (analizado anteriormente en la presente) y/o el poliol (analizado anteriormente en la presente). En esta forma de realización, el poliisocianato puede utilizarse, por

ES 2 356 165 T3

ejemplo, en proporciones del 5 por ciento al 200 por ciento de exceso estequiométrico con respecto a la proporción de hidrógeno activo en el polioliol y/o el aceite vegetal que contiene azufre.

El compuesto de isocianato adecuado para su uso en el proceso de la presente invención también puede seleccionarse de entre dímeros y trímeros de isocianatos y diisocianatos, y de entre diisocianatos poliméricos con la fórmula general:



en la que i y j son números enteros con un valor de 2 o más y Q'' es un radical orgánico polifuncional, y/o, como componentes adicionales en la mezcla de reacción, compuestos con la fórmula general:



en la que i es un número entero con un valor de 1 o más y L es un radical o átomo monofuncional o polifuncional. Ejemplos de compuestos de isocianato que entran dentro del alcance de la presente definición incluyen diisocianato etilfosfónico, diisocianato fenilfosfónico, compuestos que contienen un grupo $=\text{Si-NCO}$, compuestos de isocianato derivados de sulfonamidas (QSO_2NCO), ácido cianico y ácido tiocianico.

Véase también, por ejemplo, la patente británica nº 1.453.258.

Ejemplos no limitativos de isocianatos adecuados incluyen: diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de 1,4-butileno, diisocianato de furfuralideno, diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilpropano, diisocianato de 4,4'-difenil-3,3' dimetil metano, diisocianato de 1,5-naftaleno, 1-metil-2,4-diisocianato-5-clorobenceno, 2,4-diisocianato-s-triazina, 1-metil-2,4-diisocianato ciclohexano, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de m-fenileno, diisocianato de 1,4-naftaleno, diisocianato de dianisidina, diisocianato de bitolueno, diisocianato de 1,4-xilileno, diisocianato de 1,3-xilileno, bis-(4-isocianatofenil)metano, bis-(3-metil-4-isocianatofenil) metano, poliisocianatos de polifenil polimetileno y mezclas de los mismos.

Un grupo particularmente preferente de isocianatos son aquellos descritos en Hudson y Markusch.

Preferentemente, el isocianato contiene de 1,5 a 16 grupos NCO por molécula. Más preferentemente, el isocianato contiene de 2 a 16 grupos NCO por molécula. Lo más preferentemente, el isocianato contiene de 3 a 16 grupos NCO por molécula.

Preferentemente, el isocianato contiene del 10 al 50 por ciento de NCO en peso. Más preferentemente, el isocianato contiene del 12 al 50 por ciento de NCO en peso. Lo más preferentemente, el isocianato contiene del 15 al 50 por ciento de NCO en peso.

El aceite vegetal que contienen azufre para su uso en el presente material CRF se selecciona preferentemente aquellos descritos en detalle en la presente.

Un aceite vegetal preferente que contiene azufre es MVO disponible en Chevron Phillips Chemical Co., bajo el nombre comercial Polymercaptan 358. El Polymercaptan 358 se hace mediante la adición de radicales libres de sulfuro de hidrógeno a los dobles enlaces en el aceite de soja. Por lo general, el Polymercaptan 358 tiene un contenido de azufre de tiol del 5 al 10% y unos pesos equivalentes de 640 a 320, respectivamente.

Otro aceite vegetal preferente que contiene azufre útil como parte del componente reactivo al isocianato es un MHVO como el aceite de soja mercapto-hidroxi. Como se describe en la presente, un aceite de soja mercapto-hidroxi preferente se hace mediante la adición de radicales libres de sulfuro de hidrógeno al aceite de soja epoxidado. Por lo general, las funcionalidades hidroxi y mercapto son iguales y el contenido de mercaptano es aproximadamente un 8,3% de azufre de tiol. El peso equivalente de este material es 192, que incluye las funcionalidades hidroxi y mercapto.

Todavía otro aceite vegetal preferente que contiene azufre útil como parte del componente reactivo al isocianato es un CMVO como el aceite de soja mercaptanizado reticulado con azufre. El aceite de soja mercaptanizado reticulado con azufre se hace mediante la adición de azufre elemental al aceite de soja mercaptanizado. En este proceso, una parte de los grupos mercaptano se consume como sitios de reticulación para el azufre. Productos de aceite de soja mercaptanizado reticulado con azufre típicos de Chevron Phillips Chemical Co. incluyen las Pruebas #22, 194, 195, 196 y 197 y tienen un contenido de azufre de tiol que oscila entre aproximadamente un 8,0% y un 1,4% y unos pesos equivalentes que oscilan entre aproximadamente 400 y aproximadamente 2.250, respectivamente.

ES 2 356 165 T3

Pueden utilizarse otros componentes reactivos al isocianato junto con el aceite vegetal que contiene azufre con el fin de aumentar la densidad de reticulación del recubrimiento de poliuretano. Ejemplos, pero que no limitan a un experto en la materia para agentes de reticulación, incluyen polipropilenglicoles y polietileno de bajo peso molecular, polipropilenglicoles y polietileno iniciados por amina, propilenglicoles y polietileno iniciados por amina aromática, glicerol, sorbitol, neopentilglicol, etilendiamina y toluendiamina. La cantidad y la elección del agente de reticulación utilizado es competencia de una persona capacitada en la técnica y depende de las propiedades físicas deseadas del recubrimiento.

El uso de un catalizador para la reacción de los aceites vegetales que contienen azufre con el isocianato es convencional. La selección del catalizador es de la competencia de una persona capacitada en la técnica. Ejemplos, pero no limitativos, de catalizadores adecuados incluyen aminas terciarias y compuestos de organoestaño. Catalizadores particularmente útiles son los polipropilenglicoles iniciados por amina ya que también actúan como agentes de reticulación junto con su efecto catalítico.

Pueden añadirse opcionalmente aditivos orgánicos a la formulación para recubrir el material CRF para aumentar la hidrofobicidad y/o la durabilidad durante la manipulación del recubrimiento, si se desea. El aditivo orgánico puede añadirse al componente reactivo al isocianato o al componente de poliisocianato, antes de aplicarlos a las partículas fertilizantes. Aditivos orgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, ceras, sintéticas y naturales, petrolatos, asfaltos, ácidos grasos, sales de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, alcoholes superiores, siliconas y mezclas de los mismos. Un aditivo orgánico especialmente útil es la cera de alfa olefina sintética (p. ej., una cera de alfa olefina C₂₀₊) hecha por Chevron Phillips Chemical Co. Otro aditivo orgánico útil es una cera microcristalina, como Calwax™ 170, disponible en Calwax Corp.

Preferentemente, la adición de un aditivo orgánico o mezcla de aditivos orgánicos es en una cantidad de hasta el 90% en peso del recubrimiento, preferentemente en el intervalo que oscila entre el 0,1% y el 90% en peso del recubrimiento, más preferentemente en el intervalo que oscila entre el 1% y el 80% en peso del recubrimiento y lo más preferentemente en el intervalo que oscila entre el 2% y el 50% en peso del recubrimiento.

También es posible incluir otros aditivos en el componente reactivo al isocianato o el componente de poliisocianato, antes de aplicarlos a las partículas fertilizantes. Aditivos posibles incluyen, por ejemplo, adyuvantes de flujo, surfactantes, desespumantes y otros aditivos conocidos por las personas capacitadas en la técnica. Cualquier aditivo, que ayuda a la formación del recubrimiento de poliuretano que encapsula las partículas fertilizantes, puede incluirse en uno o ambos de estos componentes.

Resinas epoxi adecuadas para utilizarse junto con el aceite vegetal mercaptanizado para los fines de esta invención incluyen, pero no se limitan a, éteres diglicidil de bisfenol A líquidos, como Dow Plastics D.E.R. 331 y 324, Resolution Performance Products Epon Resin 282 y 8121 y mezclas de los mismos. Además, puede utilizarse aceite de soja epoxidado, como AtoChem Vikoflex 7170 comercialmente disponible y mezclas de los mismos.

Para el material CRF encapsulado de polímero epoxi hecho a partir de aceite vegetal que contiene azufre, se ha descubierto que el uso de un catalizador amina terciaria es altamente preferente. La cantidad utilizada es tal que sea suficiente para dar la velocidad de reacción deseada para la producción del producto fertilizante de liberación lenta encapsulado. Un ejemplo no limitativo de un catalizador amina adecuado es el diazobicycloundecano, también conocido como 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene[CAS# 6674-22-2] o "DBU", que se utiliza preferentemente en el intervalo del 0,1% al 0,5% en peso del recubrimiento. Otros materiales catalizadores adecuados se pondrán de manifiesto para las personas capacitadas en la técnica.

Preferentemente el catalizador amina es premezclado con el aceite vegetal que contiene azufre y a continuación esta mezcla junto con la resina epoxi se aplica a las partículas fertilizantes, ya sea al mismo tiempo o una antes que la otra.

El aceite vegetal preferente que contiene azufre a utilizar en la producción de un material CRF recubierto de polímero epoxi es MHVO como el aceite de soja mercapto-hidroxi. Un material como éste es aceite de soja mercapto-hidroxi conocido como MHSO 566-84 producido por Chevron Phillips Chemical Co. Este material preferente contiene un 8,33% de azufre de tiol, con un peso equivalente de 384, basado en la funcionalidad mercaptano.

Pueden añadirse opcionalmente aditivos orgánicos a la formulación para aumentar la hidrofobicidad y/o la durabilidad durante la manipulación del recubrimiento de polímero epoxi, si se desea. El aditivo orgánico puede añadirse al componente reactivo al epoxi y/o el componente vegetal que contienen azufre, antes de aplicarlos a las partículas fertilizantes. Aditivos orgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, ceras, sintéticas y naturales, petrolatos, asfaltos, ácidos grasos, sales de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, alcoholes superiores, siliconas y mezclas de los mismos. Un aditivo orgánico especialmente útil es la cera de alfa olefina sintética hecha por Chevron Phillips Chemical Co.

Preferentemente, la adición de un aditivo orgánico o mezcla de aditivos orgánicos para su uso con el polímero epoxi está en una cantidad de hasta el 90% en peso del recubrimiento, preferentemente en el intervalo que oscila entre el 0,1% y el 90% en peso del recubrimiento, más preferentemente en el intervalo que oscila entre el 1% y el 80% en peso del recubrimiento y lo más preferentemente en el intervalo que oscila entre el 2% y el 50% en peso del recubrimiento.

ES 2 356 165 T3

También es posible incluir otros aditivos en el componente reactivo al epoxi (el aceite vegetal que contiene azufre) o el componente de resina epoxi, antes de aplicarlos a las partículas fertilizantes. Aditivos posibles incluyen, por ejemplo, adyuvantes de flujo, surfactantes, desespumantes y otros aditivos conocidos por las personas capacitadas en la técnica. Cualquier aditivo, que ayude a la formación del recubrimiento de polímero epoxi que encapsula las partículas fertilizantes, puede incluirse en uno o ambos de estos componentes.

Según una forma de realización preferente, el presente material CRF puede producirse aplicando el componente reactivo al isocianato junto con el componente de poliisocianato a temperatura ambiente (p. ej., de 20°C a 30°C). Preferentemente, las partículas fertilizantes son precalentadas a una temperatura en el intervalo que oscila entre 50°C y 100°C, más preferentemente de 60°C a 80°C.

Según otra forma de realización preferente de la invención, el presente material CRF puede producirse aplicando los componentes que reaccionan con la resina epoxi, que contiene el catalizador amina, junto con el componente de resina epoxi a temperatura ambiente (p. ej., de 20°C a 30°C). Preferentemente, las partículas fertilizantes son precalentadas a una temperatura en el intervalo que oscila entre 50°C y 100°C, más preferentemente de 60°C a 80°C.

Durante la operación de recubrimiento, es preferible utilizar un dispositivo que mantenga las partículas fertilizantes en un continuo movimiento de bajo impacto y baja cizalladura unas respecto a otras. Ejemplos de un aparato de mezcla adecuado incluyen un lecho fluido, un tambor de rotación, una peletizadora de disco y similares que pueden proporcionar un continuo movimiento de baja cizalladura de las partículas fertilizantes.

Preferentemente, el material CRF encapsulado de politiouretano puede producirse llevando a cabo las siguientes etapas: (i) proporcionar una cantidad de partículas fertilizantes, (ii) agitar las partículas fertilizantes de manera que se mantenga un mezclado suave de las mismas, (iii) añadir a las partículas fertilizantes agitadas un componente reactivo al isocianato que comprenda el aceite vegetal que contiene azufre (con o sin uno o más agentes de reticulación, aditivos orgánicos hidrófobos u otros aditivos como se ha descrito anteriormente), (iv) añadir a las partículas fertilizantes agitadas un isocianato (con o sin uno o más aditivos orgánicos hidrófobos u otros aditivos como se ha descrito anteriormente), en una cantidad tal que la relación entre grupos NCO y grupos funcionales reactivos al isocianato sea de 0,8:1 a 2,0:1, preferentemente de 0,9:1 a 1,5:1 y lo más preferentemente de 0,95 a 1,3:1, (v) permitir que el isocianato y el componente reactivo al isocianato reaccionen, formando así un recubrimiento de politiouretano solidificado en la superficie de las partículas fertilizantes, y (vi) enfriar las partículas fertilizantes hasta aproximadamente o ligeramente por encima de la temperatura ambiente, con una agitación suave continua.

Si son necesarias múltiples capas de recubrimiento para lograr el fertilizante de liberación lenta deseado, las Etapas (ii) a (vi) pueden repetirse varias veces (p. ej., de 2 a 10 veces).

Según el material CRF de la presente invención, no es necesario que las partículas fertilizantes contengan grupos funcionales reactivos al isocianato.

La encapsulación en politiouretano de las partículas fertilizantes para obtener el un perfil de velocidad de liberación prescrito del fertilizante depende de varios factores, que incluyen: (i) la correcta medición de los correactivos y los aditivos, (ii) el control de la temperatura relativamente preciso, (iii) el movimiento de las partículas fertilizantes sustancialmente continuo en un entorno de baja cizalladura, suave (iv) la adecuada selección del tipo y la cantidad de catalizador para garantizar la completa reacción de los componentes reactivos al isocianato con el componente de poliisocianato antes de aplicar las sucesivas capas (suponiendo que se estén aplicando múltiples capas), y/o (v) el enfriamiento de las partículas fertilizantes recubiertas para evitar la aglomeración del producto final.

Según una forma de realización preferente, el aceite vegetal que contiene azufre, junto con el aditivo orgánico hidrófobo (si existe), se aplica como una corriente diferente a las partículas fertilizantes, antes de la adición del isocianato. Además, preferentemente, el catalizador y el agente de reticulación, de haberlo, se añaden como una corriente diferente a las partículas fertilizantes. El orden de adición no es importante y es de la competencia de un experto en la materia.

Preferentemente, el material CRF encapsulado en polímero epoxi puede producirse llevando a cabo las siguientes etapas: (i) proporcionar una cantidad de partículas fertilizantes, (ii) agitar las partículas fertilizantes de manera que se mantenga un mezclado suave de las mismas, (iii) añadir a las partículas fertilizantes agitadas un componente reactivo al isocianato que comprenda un aceite vegetal que contiene azufre (con o sin uno o más de los aditivos orgánicos hidrófobos y otros aditivos como se ha descrito anteriormente), (iv) añadir a las partículas fertilizantes agitadas un componente de resina epoxi (con o sin uno o más aditivos orgánicos hidrófobos y otros aditivos como se ha descrito anteriormente), en una cantidad tal que la relación entre grupos oxirano en la resina epoxi y grupos funcionales reactivos al isocianato sea de 0,8:1 a 2,0:1, preferentemente de 0,9:1 a 1,5:1 incluso preferentemente de 0,95 a 1,3:1, y lo más preferentemente de 0,95 a 1,05:1, (v) permitir que los materiales reactivos al epoxi y la resina epoxi reaccionen, formando así un recubrimiento de polímero epoxi solidificado en la superficie de las partículas fertilizantes, y (vi) enfriar las partículas fertilizantes hasta aproximadamente o ligeramente por encima de la temperatura ambiente, con una agitación suave continua.

Si son necesarias capas de recubrimiento múltiples para lograr el fertilizante de liberación lenta deseado, las Etapas (ii) a (vi) pueden repetirse varias veces (p. ej., de 2 a 10 veces).

ES 2 356 165 T3

La encapsulación del polímero epoxi de las partículas fertilizantes para obtener el un perfil de velocidad de liberación prescrito del fertilizante depende de varios factores, que incluyen: (i) la correcta medición de los correactivos y los aditivos, (ii) el control de la temperatura relativamente preciso, (iii) el movimiento de las partículas fertilizantes sustancialmente continuo en un entorno de baja cizalladura, suave, (iv) la adecuada selección del tipo y la cantidad de catalizador para garantizar la completa reacción de los componentes reactivos al epoxi con el componente de resina epoxi antes de aplicar las sucesivas capas (suponiendo que se estén aplicando múltiples capas), y (v) el enfriamiento de las partículas fertilizantes recubiertas para evitar la aglomeración del producto final.

Según una forma de realización preferente, el aceite vegetal que contiene azufre, junto con el aditivo orgánico hidrófobo (si existe), se aplica como una corriente diferente a las partículas fertilizantes, antes de la adición del componente de resina epoxi. Además, preferentemente, el catalizador y otros aditivos, de haberlos, se añaden como una corriente diferente a las partículas fertilizantes. El orden de adición no es importante y es de la competencia de un experto en la materia.

En una forma de realización adicional de esta invención, puede aplicarse una combinación de capas de polímero epoxi y capas de poliuretano a las partículas fertilizantes para dar un recubrimiento de polímero composite para el material CRF. El recubrimiento de polímero epoxi y el recubrimiento de poliuretano pueden aplicarse en cualquier orden.

Materias primas

Éster insaturado

El éster insaturado utilizado como materia prima para producir las composiciones de tioéster descritas en la presente pueden describirse utilizando una serie de procedimientos diferentes. Un procedimiento para describir la materia prima de éster insaturado es por el número de grupos éster y el número de dobles enlaces carbono-carbono que comprende cada molécula de aceite de éster insaturado. Un éster insaturado adecuado utilizado como materia prima para producir las composiciones de tioéster descritas en la presente comprende como mínimo al menos 1 grupo éster y al menos 1 doble enlace carbono-carbono. Sin embargo, más allá de este requisito, el número de grupos éster y dobles enlaces carbono-carbono que comprenden los ésteres insaturados son elementos independientes y pueden variarse independientemente unos de otros. De esta manera, los ésteres insaturados pueden tener cualquier combinación del número de grupos éster y el número de dobles enlaces carbono-carbono descritos por separado en la presente. Ésteres insaturados adecuados también pueden contener grupos funcionales adicionales como el alcohol, aldehído, cetona, epoxi, éter, grupos aromáticos, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, los ésteres insaturados también pueden incluir grupos hidroxilo. Un ejemplo de un éster insaturado que contiene grupos hidroxilo es el aceite de ricino. Otros ésteres insaturados adecuados se pondrán de manifiesto para los expertos en la materia y deben considerarse dentro del alcance de la presente invención.

Como mínimo el éster insaturado comprende al menos un grupo éster. En otras formas de realización, el éster insaturado comprende al menos 2 grupos éster. De manera alternativa, el éster insaturado comprende 3 grupos éster. De manera alternativa, el éster insaturado comprende 4 grupos éster. De manera alternativa, el éster insaturado incluye de 2 a 8 grupos éster. De manera alternativa, el éster insaturado incluye de 2 a 7 grupos éster. De manera alternativa, el éster insaturado incluye de 3 a 5 grupos éster. Como otra alternativa, el éster insaturado incluye de 3 a 4 grupos éster.

En otras formas de realización, el éster insaturado comprende una mezcla de ésteres insaturados. En estas situaciones, el número de grupos éster se describe mejor como un número medio de grupos éster por molécula de éster insaturado que comprende la composición de éster insaturado. En algunas formas de realización, los ésteres insaturados tienen un promedio de al menos 1,5 grupos éster por molécula de éster insaturado; de manera alternativa, un promedio de al menos 2 grupos éster por molécula de éster insaturado; de manera alternativa, un promedio de al menos 2,5 grupos éster por molécula de éster insaturado; o de manera alternativa, un promedio de al menos 3 grupos éster por molécula de éster insaturado. En otras formas de realización, los ésteres insaturados tienen un promedio de 1,5 a 8 grupos éster por molécula de éster insaturado; de manera alternativa, un promedio de 2 a 7 grupos éster por molécula de éster insaturado; de manera alternativa, un promedio de 2,5 a 5 grupos éster por molécula de éster insaturado; de manera alternativa, un promedio de 3 a 4 grupos éster por molécula de éster insaturado. En otra forma de realización, los ésteres insaturados tienen un promedio de aproximadamente 3 grupos éster por molécula de éster insaturado o de manera alternativa, un promedio de aproximadamente 4 grupos éster por molécula de éster insaturado.

Como mínimo, el éster insaturado comprende al menos un doble enlace carbono-carbono por molécula de éster insaturado. En una forma de realización el éster insaturado comprende al menos 2 dobles enlaces carbono-carbono; de manera alternativa, al menos 3 dobles enlaces carbono-carbono; o de manera alternativa, al menos 4 dobles enlaces carbono-carbono. En otras formas de realización, el éster insaturado comprende de 2 a 9 dobles enlaces carbono-carbono; de manera alternativa, de 2 a 4 dobles enlaces carbono-carbono; de manera alternativa, de 3 a 8 dobles enlaces carbono-carbono; o de manera alternativa, de 4 a 8 dobles enlaces carbono-carbono.

En algunas formas de realización, el éster insaturado comprende una mezcla de ésteres insaturados. En este aspecto, el número de dobles enlaces carbono-carbono en la mezcla del éster insaturado se describe mejor como un número medio de dobles enlaces carbono-carbono por molécula de aceite de éster insaturado. En algunas formas de realización, los ésteres insaturados tienen un promedio de al menos 1,5 dobles enlaces carbono-carbono por molécula de éster

ES 2 356 165 T3

insaturado; de manera alternativa, un promedio de al menos 2 dobles enlaces carbono-carbono por molécula de éster insaturado; de manera alternativa, un promedio de al menos 2,5 dobles enlaces carbono-carbono por molécula de éster insaturado; o de manera alternativa, un promedio de al menos 3 dobles enlaces carbono-carbono por molécula de éster insaturado. En otras formas de realización, los ésteres insaturados tienen un promedio de 1,5 a 9 dobles enlaces carbono-carbono por molécula de éster insaturado; de manera alternativa, un promedio de 3 a 8 dobles enlaces carbono-carbono por molécula de éster insaturado; de manera alternativa, un promedio de 2 a 4 dobles enlaces carbono-carbono por molécula de éster insaturado; o de manera alternativa, de 4 a 8 dobles enlaces carbono-carbono por molécula de éster insaturado.

Mientras que el número (o número medio) de grupos éster y el número (o número medio) dobles enlaces son elementos independientes de los ésteres insaturados, las formas de realización concretas se mencionan con fines ilustrativos. En una forma de realización, las moléculas de éster insaturado tienen un promedio de al menos 1,5 grupos éster por molécula de éster insaturado y tienen un promedio de al menos 1,5 dobles enlaces carbono-carbono por molécula de éster insaturado. De manera alternativa, las moléculas de éster insaturado tienen un promedio de al menos 3 grupos éster por molécula de éster insaturado y tienen un promedio de al menos 1,5 dobles enlaces carbono-carbono por molécula de éster insaturado. De manera alternativa, las moléculas de éster insaturado tienen un promedio de al menos 3 grupos éster por molécula de éster insaturado y tienen un promedio de 1,5 a 9 dobles enlaces carbono-carbono por molécula de éster insaturado. Como otra alternativa, las moléculas de éster insaturado tienen un promedio de 2 a 8 grupos éster por molécula de éster insaturado y tienen un promedio de 1,5 a 9 dobles enlaces carbono-carbono por aceite de éster insaturado.

Además del número (o número medio) de grupos éster y el número (o número medio) de dobles enlaces carbono-carbono presentes en las moléculas de éster insaturado, la disposición de los dobles enlaces carbono-carbono en las moléculas de éster insaturado con 2 o más dobles enlaces carbono-carbono puede ser una consideración. En algunas formas de realización donde las moléculas de éster insaturado tienen 2 o más dobles enlaces carbono-carbono, los dobles enlaces carbono-carbono pueden ser conjugados. En otras formas de realización, los dobles enlaces carbono-carbono pueden estar separados unos de otros por sólo un átomo de carbono. Cuando dos dobles enlaces carbono-carbono están separados por un átomo de carbono con dos átomos de hidrógeno unidos a él, p. ej., un grupo metileno, estos dobles enlaces carbono-carbono pueden denominarse dobles enlaces interrumpidos por metileno. En otras formas de realización, los dobles enlaces carbono-carbono están aislados, p. ej., los dobles enlaces carbono-carbono están separados entre sí por 2 o más átomos de carbono. En formas de realización adicionales, los dobles enlaces carbono-carbono pueden conjugarse con un grupo carbonilo.

En algunos aspectos, el éster insaturado puede describirse como un éster de un poliol y ácidos carboxílicos insaturados. Dentro de esta descripción, la parte de ácido carboxílico insaturado del éster insaturado puede llamarse cadena lateral de poliol (o más simplemente cadena lateral). En algunas formas de realización, el éster insaturado comprende menos del 30 por ciento de cadenas laterales que comprenden dobles enlaces interrumpidos por metileno. En otras formas de realización, formas de realización el éster insaturado comprende más del 30 por ciento de las cadenas laterales comprenden dobles enlaces interrumpidos por metileno. En otras formas de realización más, el éster insaturado comprende menos del 25 por ciento de las cadenas laterales con 3 dobles enlaces carbono-carbono interrumpidos por metileno contiguos. En formas de realización adicionales, el éster insaturado comprende menos del 25 por ciento de cadenas laterales de ácido linolénico. En formas de realización adicionales, el éster insaturado comprende más del 25 por ciento de las cadenas laterales con 3 dobles enlaces carbono-carbono interrumpidos por metileno contiguos. En formas de realización adicionales, el éster insaturado comprende más del 25 por ciento de cadenas laterales de ácido linolénico. En formas de realización adicionales, el éster insaturado comprende al menos un 30 por ciento de cadenas laterales con 2 dobles enlaces carbono-carbono interrumpidos por metileno contiguos y menos del 25 por ciento de las cadenas laterales con 3 dobles enlaces carbono-carbono interrumpidos por metileno contiguos.

También pueden estar presentes grupos funcionales adicionales en el éster insaturado. Una lista no limitativa de grupos funcionales incluye un grupo hidroxilo, un grupo de éter, grupo aldehído, un grupo cetona, un grupo amino, un grupo ácido carboxílico entre otros, y combinaciones de los mismos. En un aspecto, el éster insaturado puede comprender grupos hidroxilo. En algunas formas de realización, los ésteres insaturados tienen un promedio de al menos 1,5 grupos hidroxilo por molécula de éster insaturado; de manera alternativa, un promedio de al menos 2 grupos hidroxilo por molécula de éster insaturado; o de manera alternativa, un promedio de al menos 3 grupos hidroxilo por molécula de éster insaturado. En otras formas de realización, los ésteres insaturados tienen un promedio de 1,5 a 9 grupos hidroxilo por molécula de éster insaturado; de manera alternativa, un promedio de 3 a 8 grupos hidroxilo por molécula de éster insaturado; de manera alternativa, un promedio de 2 a 4 grupos hidroxilo por molécula de éster insaturado; o de manera alternativa, de 4 a 8 grupos hidroxilo por molécula de éster insaturado. En una forma de realización el éster insaturado comprende al menos 2 grupos hidroxilo; de manera alternativa, al menos 3 grupos hidroxilo; o de manera alternativa, al menos 4 grupos hidroxilo. En otras formas de realización, el éster insaturado comprende de 2 a 9 grupos hidroxilo; de manera alternativa, de 2 a 4 grupos hidroxilo; de manera alternativa, de 3 a 8 grupos hidroxilo; o de manera alternativa, de 4 a 8 grupos hidroxilo.

Fuentes de aceites de éster insaturado

El aceite de éster insaturado utilizado como materia prima de esta invención puede ser cualquier aceite de éster insaturado con el número de grupos éster y dobles enlaces carbono-carbono por aceite de éster insaturado descrito en la presente. El aceite de éster insaturado se deriva de fuentes naturales.

ES 2 356 165 T3

Aceite insaturado de origen natural

En una forma de realización, el aceite de éster insaturado es aceite insaturado de origen natural. El aceite insaturado de origen natural puede derivarse de fuentes naturales de frutos secos, vegetales, plantas y animales. En una forma de realización, el aceite de éster insaturado se deriva de fuentes genéticamente modificadas de frutos secos, vegetales, plantas y animales. En una forma de realización, el aceite de éster insaturado comprende un triglicérido derivado de fuentes genéticamente modificadas de frutos secos, vegetales, plantas y animales.

En un aspecto, el aceite insaturado de origen natural puede ser sebo, oliva, cacahuete, ricino, girasol, sésamo, amapola, semillas, palma, semilla de almendra, avellana, colza, canola, soja, maíz, cártamo, canola, semilla de algodón, camelina, linaza, o aceite de nueces. En alguna forma de realización, el aceite insaturado origen natural puede ser soja, maíz, ricino, cártamo, canola, semilla de algodón, camelina, linaza, o aceite de nueces. En formas de realización adicionales, el aceite insaturado origen natural puede ser aceite de soja; de manera alternativa aceite de maíz; de manera alternativa aceite de ricino; o de manera alternativa, aceite de canola.

Los aceites insaturados de origen natural se componen de triglicéridos que pueden describirse como un éster de glicerol y un ácido carboxílico insaturado. Dentro de esta descripción, la parte de ácido carboxílico insaturado del triglicérido puede denominarse cadena lateral de glicerol (o más simplemente cadena lateral). En algunas formas de realización, el triglicérido comprende menos del 30 por ciento de las cadenas laterales que comprenden dobles enlaces carbono-carbono interrumpidos por metileno. En otras formas de realización, formas de realización el triglicérido comprende más del 30 por ciento de las cadenas laterales que comprenden dobles enlaces carbono-carbono interrumpidos por metileno. En otras formas de realización adicionales, el triglicérido comprende menos del 25 por ciento de las cadenas laterales con 3 dobles enlaces carbono-carbono interrumpidos por metileno contiguos. En formas de realización adicionales, el triglicérido comprende menos del 25 por ciento de cadenas laterales de ácido linolénico. En formas de realización adicionales, el triglicérido comprende más del 25 por ciento de las cadenas laterales con 3 dobles enlaces carbono-carbono interrumpidos por metileno contiguos. En formas de realización adicionales, el triglicérido comprende más del 25 por ciento de cadenas laterales de ácido linolénico. En formas de realización adicionales, el triglicérido comprende al menos un 30 por ciento de las cadenas laterales con 2 dobles enlaces carbono-carbono interrumpidos por metileno contiguos y menos de un 25 por ciento de las cadenas laterales con 3 dobles enlaces carbono-carbono interrumpidos por metileno contiguos.

En otra forma de realización, el aceite de éster natural insaturado comprende triglicéridos “naturales” derivados de aceites insaturados de origen natural.

Ésteres insaturados epoxidados

En un aspecto, los ésteres insaturados epoxidados se utilizan como materia prima para producir los materiales descritos en la presente y para el proceso para producir el material descrito en la presente. En general, el éster insaturado epoxidado puede derivarse epoxidando cualquier éster insaturado descrito en la presente, que se deriva de fuentes naturales.

Como mínimo, el éster insaturado epoxidado comprende al menos un grupo epóxido. En una forma de realización el éster insaturado epoxidado comprende al menos 2 grupos epóxido; de manera alternativa, al menos 3 grupos epóxido; o de manera alternativa, al menos 4 epóxidos. En otras formas de realización, el éster insaturado epoxidado comprende de 2 a 9 grupos epóxido; de manera alternativa, de 2 a 4 grupos epóxido; de manera alternativa, de 3 a 8 grupos epóxido; o, de manera alternativa, de 4 a 8 grupos epóxido.

En algunas formas de realización, el éster insaturado comprende una mezcla de ésteres insaturados epoxidados. En este aspecto, el número de grupo epóxido en el éster insaturado epoxidado se describe mejor como un número medio de grupos epóxido por molécula de éster insaturado epoxidado. En algunas formas de realización, los ésteres insaturados epoxidados tienen un promedio de al menos 1,5 grupos epóxido por molécula de éster insaturado epoxidado; de manera alternativa, un promedio de al menos 2 grupos epóxido por molécula de éster insaturado epoxidado; de manera alternativa, un promedio de al menos 2,5 grupos epóxido por molécula de éster insaturado epoxidado; o de manera alternativa, un promedio de al menos 3 grupos epóxido por molécula de éster insaturado epoxidado. En otras formas de realización, los ésteres insaturados epoxidados tienen un promedio de 1,5 a 9 grupos epóxido por molécula de éster insaturado epoxidado; de manera alternativa, un promedio de 3 a 8 grupos epóxido por molécula de éster insaturado epoxidado; de manera alternativa, un promedio de 2 a 4 grupos epóxido por molécula de éster insaturado epoxidado; o de manera alternativa, de 4 a 8 grupos epóxido por molécula de éster insaturado epoxidado.

En un aspecto el éster insaturado epoxidado puede ser un aceite de origen natural epoxidado insaturado (aceite de origen natural epoxidado). El aceite insaturado de origen natural puede derivarse de fuentes naturales de frutos secos, vegetales, plantas y animales. En una forma de realización, el aceite de éster insaturado se deriva de fuentes genéticamente modificadas de frutos secos, vegetales, plantas y animales. En una forma de realización, el aceite de éster insaturado comprende un triglicérido derivado de fuentes genéticamente modificadas de frutos secos, vegetales, plantas y animales.

ES 2 356 165 T3

En un aspecto, el aceite de origen natural epoxidado puede ser sebo, oliva, cacahuete, ricino, girasol, sésamo, amapola, semillas, palma, semilla de almendra, avellana, colza, canola, soja, maíz, cártamo, canola, semilla de algodón, camelina, linaza o aceite de nueces. En alguna forma de realización, el aceite de origen natural epoxidado puede ser soja, maíz, ricino, cártamo, canola, semilla de algodón, camelina, linaza, o aceite de nueces. En formas de realización adicionales, el aceite de origen natural epoxidado puede ser de aceite de soja; de manera alternativa aceite de maíz; de manera alternativa aceite de ricino; o de manera alternativa, aceite de canola.

La composición de tiol puede incluir un promedio superior a 0 a 4 grupos epóxido por triglicérido. La composición de tiol también puede incluir un promedio superior a 1,5 a 9 grupos epóxido por triglicérido.

Isocianatos

Dentro de algunas formas de realización, las composiciones de la invención descritas en la presente se hacen reaccionar con un compuesto de isocianato para producir una composición de poliuretano. El isocianato puede ser cualquier isocianato capaz de reaccionar con los tioésteres, hidroxitioésteres, y un tioéster reticulado descrito en la presente para formar una composición de poliuretano. En general, el compuesto de isocianato tiene por lo menos dos grupos isocianato.

En un aspecto los isocianatos pueden seleccionarse de entre el grupo que consiste en diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetil-1,6-hexametileno, diisocianato de 1,12-dodecametileno, ciclohexano-1,3- y -1,4-diisocianato, 1-isocianato-2-isocianatometil ciclopentano, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano (diisocianato de isoforona o IPDI), bis-(4-isocianatociclohexil)-metano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, bis-(4-isocianatociclohexil)-metano, 2,4'-diisocianato-diciclohexil metano, bis-(4-isocianato-3-metil-ciclohexil)-metano, (.alfa.,.alfa.,.alfa',.alfa'-tetrametil-1,3- y/o -1,4-xilileno diisocianato, 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometil ciclohexano, 2,4- y/o 2,6-hexahidro-toluileno diisocianato, 1,3- y/o 1,4-fenileno diisocianato, 2,4- y/o 2,6-toluileno diisocianato, 2,4- y/o 4,4'-difenilmetano diisocianato y 1,5-diisocianato naftaleno y mezclas de los mismos. En algunas formas de realización, el compuesto de isocianato se selecciona de entre el grupo que consiste en bis-(4-isocianatociclohexil)-metano, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona, .alfa.,.alfa.,.alfa',.alfa'-tetrametil-1,3- y/o -1,4-xilileno diisocianato, 2,4- y/o 2,6-toluileno diisocianato, y 2,4- y/o 4,4'-difenilmetano diisocianato. En otras formas de realización, el compuesto de isocianato se selecciona de entre el grupo que consiste en diisocianato de isoforona, diisocianato de 2,4-toluileno y mezclas de diisocianato de 2,4- y 2,6-toluileno. En formas de realización adicionales, el compuesto de isocianato puede ser 4,4'-metileno bis(fenil)diisocianato (MDI), 4,4'-metileno bis(ciclohexil)diisocianato (MDI hidrogenado), tolileno 2,4-diisocianato (TDI), 1,6-diisocianatohexano (HDI), y Luprinate™ M20S.

Ejemplos

Aceite de soja mercaptanizado

El aceite de soja se hizo reaccionar con sulfuro de hidrógeno en presencia de un iniciador para producir aceite de soja mercaptanizado según las etapas del procedimiento descrito en la presente. Siguen varios ejemplos que utilizan el mismo procedimiento.

En los ejemplos que incluyen hacer reaccionar aceite de soja con sulfuro de hidrógeno en presencia de luz UV, se utilizaron las siguientes materias primas: aceite de soja (Cargill) refinado (apto para el uso alimentario); aceite de soja no desgomado sin refinar (proveedor ADM); sulfuro de hidrógeno (Tessengerlo Sourcing, Air Products > 99.9% pureza); y Tri-n-butilfosfito (Aldrich, 90%).

A fin de medir cuantitativamente el azufre de tiol, se llevaron a cabo análisis de azufre de tiol utilizando la titración con nitrato de plata según el ASTM D3227, con las siguientes modificaciones diseñadas para minimizar el ensuciamiento de la sonda por sales de plata: las muestras se diluyeron en una masa conocida de tetrahidrofurano. La concentración de nitrato de plata fue 0,01 N estandarizado contra yoduro de potasio.

Ejemplo 1

Se cargó aceite de soja (véase obtención indicado anteriormente, 500 mL) a un reactor autoclave de acero inoxidable de 5 litros equipado con un tubo de cuarzo horizontal que contenía una lámpara de UV Hanovia de 100 vatios de presión media. Se lavó el sistema con nitrógeno y se selló a presión ambiental. Se cargó sulfuro de hidrógeno líquido (1,96 kg) al reactor. La presión del reactor era 307 psig (21,2 bar). Se disipó un exceso de calor por medio de un baño circulante funcionando a 18°C. Se puso en marcha el agitador del reactor. Se encendió la lámpara durante un período de 30 minutos. El reactor fue despresurizado lentamente a una línea de llama de alta presión a través de un respiradero de entrada superior. A continuación el producto fue asperjado con nitrógeno a la llama de alta presión. A continuación el aceite de soja crudo mercaptanizado fue drenado a través de una válvula de drenaje inferior.

El aceite de soja mercaptanizado resultante fue sometido a asperjado de nitrógeno a una presión reducida a 100°C durante un período de 4 horas para eliminar cualquier sulfuro de hidrógeno residual.

ES 2 356 165 T3

Se analizó el azufre de tiol mediante tres pruebas diferentes. La primera prueba utilizada fue el ASTM D3227 modificado, que dio lugar a una medición de azufre de tiol del 4,64%. La segunda prueba utilizada para medir el azufre de tiol fue SLP-1204, que es una prueba desarrollada por Chevron Phillips Chemical Company LLP. Utilizando la prueba SLP-1204, la medición de azufre de tiol resultante fue del 4,28%. Por último, se midió el azufre total mediante análisis de combustión, lo que dio lugar a una medición de azufre total del 4,27%.

Ejemplo 2

Se cargó aceite vegetal (42 kg) a un tanque de retención de 100 galones (379 litros). El tanque se purgó con nitrógeno y se devolvió a la presión atmosférica. Se cargó sulfuro de hidrógeno (174 kg) al tanque de retención. Se controló la temperatura del tanque de 25-30°C al tiempo que la presión se mantuvo por lo general entre 380-400 psig (26,2-27,6 bar). Se hicieron rodar los reactivos de manera continua del tanque de retención a través de un reactor fotoquímico tubular de acero inoxidable que contenía una lámpara de mercurio Hanovia de presión media de 7,5 KW contenida dentro de un tubo de cuarzo. Se monitorizaron la composición, la presión y la temperatura del reactor en el transcurso de la reacción. El tiempo de reacción dependía de llegar a una composición deseada de azufre de tiol. Al finalizar, el sulfuro de hidrógeno no reaccionado se purgó lentamente del sistema. Se eliminó el H₂S residual a 100°C y se redujo la presión al pasar el nitrógeno a través de un tubo de asperjado de nitrógeno. El producto fue drenado desde la parte inferior del reactor a un tambor limpio. Las mediciones de azufre de tiol fueron del 11,0% al utilizar el ASTM D3227 modificado, del 8,74% al utilizar SLP-1204, y el azufre total fue del 11,21% al utilizar el análisis de combustión (azufre total).

Ejemplo 3

Se cargó aceite de soja (véase obtención anteriormente indicado, 180 mL) y tri-n-butilfosfito (1,8 mL) a un reactor autoclave de acero inoxidable de 1,5 litros equipado con un tubo de cuarzo horizontal que contenía una lámpara de UV Hanovia de presión media de 100 vatios. Se lavó el sistema con nitrógeno y se selló a presión ambiental. Se cargó sulfuro de hidrógeno líquido (1,96 kg) al reactor. La presión del reactor era de 307 psig (21,2 bar). Se puso en marcha el baño circulante y se fijó la temperatura del baño a 18°C. Se puso en marcha el agitador del reactor. Se encendió la lámpara durante un período de 30 minutos. El reactor fue despresurizado lentamente a una línea de llama de alta presión a través de un respiradero de entrada superior. A continuación el producto del reactor fue asperjado con nitrógeno a la llama de alta presión. A continuación se drenó el aceite de soja crudo mercaptanizado a través de una válvula de drenaje inferior.

El aceite de soja mercaptanizado resultante fue sometido a asperjado con nitrógeno bajo presión reducida a 100°C durante un período de 4 horas para eliminar cualquier sulfuro de hidrógeno residual. Las mediciones de azufre de tiol fueron 13,0% al utilizar el ASTM D3227 modificado, 9,82% al utilizar SLP-1204, y 11,69% al utilizar el análisis de combustión.

La Tabla 1 proporciona las propiedades del aceite de soja mercaptanizado producido en los ejemplos 1-3.

TABLA 1

Propiedades del Producto de Aceite de Soja Mercaptanizado

Ejemplo	azufre de tiol [†] (%) en peso)	Relación Molar entre Sulfuro Cíclico y Grupo Tiol	Relación Molar entre C=C y Grupos Tiol
1	4,28	0,02	2,79
2	11,0	0,03	0,26
3	13,0	0,03	0,51

[†] Contenido de azufre de tiol determinado por el ASTM D3227 modificada

Muestras de aceite de soja modificado y aceite de linaza modificado también fueron sometidas a metanolisis sustancialmente según el procedimiento descrito en la patente U.S. n° 3.991.089. Se colocó 1 gramo de aceite de soja mercaptanizado en un matraz de fondo redondo. Se añadió una solución de metóxido de sodio en metanol (25%,

ES 2 356 165 T3

2,0 mL) al aceite mercaptanizado y se agitó la mezcla durante aproximadamente 1 hora a temperatura ambiente. Se añadieron tolueno (10 mL) y agua destilada (5 mL). La mezcla fue acidificada con HCl 0,5 N hasta obtener un pH de aproximadamente 2-3. Las capas resultantes fueron separadas y la capa superior se secó sobre MgSO₄ antes del filtrado. Las muestras resultantes fueron analizadas mediante GC-MS.

5

Ejemplo 4

10 Se hizo reaccionar aceite de soja con sulfuro de hidrógeno en un reactor de 1.000 galones con seis lámparas UV de 7.500 vatios de ultravioleta de presión media. Más adelante se ofrece el procedimiento general para cinco pruebas de la producción de soja mercaptanizada.

15 Se cargó aceite de soja a un reactor agitado de 1.000 galones. A continuación se cargó sulfuro de hidrógeno al reactor. Después de cargar el sulfuro de hidrógeno al reactor, se encendieron los agitadores y las lámparas UV y se permitió que la reacción acumulase temperatura y presión a medida que la reacción avanzaba. Se continuó la reacción hasta lograr un contenido de azufre de tiol mínimo del 8 por ciento en peso. Después de finalizar la reacción, se lavó el exceso de sulfuro de hidrógeno del reactor. Para las pruebas 2-5, el producto de aceite de soja mercaptanizado fue sometido a una etapa de separación de sulfuro de hidrógeno adicional que comprendía separar el sulfuro de hidrógeno del producto al vacío, 50 mm Hg (66,7 mbar), a 250°F (121°C) (sólo cierto para las pruebas 2-5).

20

25 La Tabla 2 proporciona las cargas de aceite de soja y sulfuro de hidrógeno al reactor para cinco pruebas de reactor de 1.000 galones. La Tabla 2 también proporciona la relación aproximada entre doble enlace carbono-carbono y sulfuro de hidrógeno basada en un promedio de 4,5 dobles enlaces carbono-carbono por molécula de aceite de soja. Además, la Tabla 2 proporciona los intervalos de temperatura y presión del reactor durante la reacción del aceite de soja con el sulfuro de hidrógeno.

TABLA 2

30

Condiciones de Prueba de Producción de Aceite de Soja Mercaptanizado en reactor de 1.000 galones (3.790 litros)

Número de Prueba	Aceite de soja		Sulfuro de Hidrógeno		Relación Molar entre C=C y H ₂ S	Tiempo (horas)	Temperatura (°C)	Presión	
	(lbs)	(kg)	(lbs)	(kg)				(psig)	(bar)
1	2.264	1.030	4.526	2.090	12	35	29-41	295-384	20,3-26,5
2	971	440	6.039	2.740	38	10	31-44	323-429	22,3-29,6
3	513	233	6.500	2.950	78	< 5,1	29-48	309-449	21,3-31,0
4	524	239	6.528	2.960	77	3	26-43	279-424	19,2-29,2
5	276	125	6.648	3.020	148	2	40-43	241-355	16,6-24,5

65

ES 2 356 165 T3

La Tabla 3 proporciona los detalles del análisis del aceite de soja mercaptanizado que se producen en las cinco pruebas de reactor de 1.000 galones.

TABLA 3

Propiedades del Producto de Aceite de Soja Mercaptanizado en reactor de 1.000 galones (3.790 litros)

Número de Prueba	Azufre de Tiol† (%) en peso)	Relación Molar entre Sulfuro Cíclico y Grupo Tiol	Relación Molar entre C=C y Grupos Tiol	Cadena Lateral que Contiene Grupos Tiol (%)
1	9,3	-	-	71,6
2	9,6	0,04	0,48	72,3
3	9,2	0,03	0,59	69,1
4	9,3	0,03	0,62	71,6
5	10,1	0,03	0,54	72,3

† Contenido de azufre de tiol determinado por espectroscopía Raman

Aceite de ricino mercaptanizado

Se hizo reaccionar aceite de ricino con sulfuro de hidrógeno en presencia de un iniciador para producir aceite de ricino mercaptanizado según las etapas del procedimiento descritas en la presente. Siguen varios ejemplos que utilizan el mismo procedimiento. En los ejemplos que incluían hacer reaccionar aceite de ricino con sulfuro de hidrógeno se utilizaron las siguientes materias primas: aceite de ricino (Aldrich); sulfuro de hidrógeno (Tessenderlo Sourcing, Air Products >99,9% de pureza); y tri-n-butilfosfito (Aldrich, 90%).

Ejemplo 1

Se cargó aceite de ricino, 140 mL a un reactor autoclave de acero inoxidable de 1,5 litros equipado con un tubo de cuarzo horizontal que contenía una lámpara de UV Hanovia de presión media de 100 vatios. Se lavó el sistema con nitrógeno y se selló a presión ambiental. Se cargó sulfuro de hidrógeno líquido (0,76 kg) al reactor. La presión del reactor era de 419 psig (28,9 bar). Se puso en marcha el agitador del reactor y se ajustó a 800 rpm. Se encendió la lámpara durante un período de 2 horas. La temperatura de reacción varió de 33,9 a 40,8°C. La presión final del reactor fue de 448 psig (30,9 bar). Se apagó la lámpara y el reactor fue lentamente despresurizado a una línea de llama de alta presión a través de un respiradero de entrada superior. A continuación el producto del reactor fue asperjado con nitrógeno a una llama de alta presión. A continuación se drenó el aceite de soja crudo mercaptanizado.

Ejemplo 2

Se cargó aceite de ricino (140 mL) y tri-n-butilfosfito (1,4 mL) a un reactor autoclave de acero inoxidable de 1,5 litros equipado con un tubo de cuarzo horizontal que contenía una lámpara de UV Hanovia de presión media de 100 vatios. Se lavó el sistema con nitrógeno y se selló a presión ambiental. Se cargó sulfuro de hidrógeno líquido (0,76 kg) al reactor. La presión del reactor era de 418 psig (28,8 bar). Se puso en marcha el agitador del reactor y se ajustó a 800 rpm. Se encendió la lámpara durante un período de 4 horas. La temperatura de reacción varió de 33,2 a 40,9°C. La presión final del reactor fue de 456 psig (31,4 bar). Se apagó la lámpara y el reactor fue lentamente despresurizado a una línea de llama de alta presión a través de un respiradero de entrada superior. A continuación el producto del reactor fue asperjado con nitrógeno a la llama de alta presión. A continuación se drenó el aceite de soja crudo mercaptanizado a través de una válvula de drenaje inferior.

ES 2 356 165 T3

Las propiedades analíticas de los dos productos de aceite de ricino mercaptanizado se proporcionan en la Tabla 4.

TABLA 4

Propiedades del Producto de Aceite de Ricino Mercaptanizado

Ejemplo	Azufre de Tiol [†] (% en peso)	Relación Molar entre C=C y Grupos Tiol	Cadena Lateral que Contiene Grupos Tiol (%)
1	6,4	0,52	64,1
2	7,4	0,26	77,7

[†] Contenido de azufre de tiol determinado por espectroscopía Raman

Procedimiento sintético de aceite de soja mercaptohidroxi

Ejemplo 1 (CPC407-81D)

Se cargaron aceite de soja epoxidado (700 g, ~0,7 moles) y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU, 4,7 g, 30,5 mmoles) a un reactor autoclave de Hastelloy C de 1-L que se testeó a presión de 630 psig (43,4 bar). A continuación se metió a presión sulfuro de hidrógeno (H₂S, 132,0 g, 3,87 moles) al contenido del reactor agitado a través de un tubo inmersor en el espacio líquido. La mezcla de reacción se calentó y se mantuvo a 85°C con agitación durante 8 hrs., tiempo durante el cual la presión del reactor disminuyó desde un máximo de 351 psig hasta 219 psig. Se detuvo el agitador y mientras todavía estaba caliente (80-85°C), el exceso de H₂S fue lentamente purgado a una llama de baja presión. El espacio de vapor del reactor fue a continuación barrido con N₂ durante 1 hr. y el contenido del reactor fue drenado en caliente (80-85°C). El producto de reacción fue asperjado con N₂ al vacío (<5 mmHg) a 130-140°C durante 16 hrs. para eliminar el H₂S residual. El aceite pegajoso viscoso amarillo claro resultante tenía un contenido de azufre de tiol (titración mediante ASTM D3227 modificado) del 7,53% en peso, 2,5 de SH/molécula, ó 2,35 meq de SH/g. El análisis de combustión indicó C, 64,37%, H, 10,20%, N, <0,15%, y S, 9,51%.

Ejemplo 2 (CPC407-83)

Se cargaron aceite de soja epoxidado (600 g, ~0,6 moles) y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU, 5,0 g, 32,4 mmoles) a un reactor autoclave Hastelloy C de 1-L, y el recipiente se testeó a presión de 630 psig (43,4 bar). A continuación se metió a presión sulfuro de hidrógeno (H₂S, 204,0 g, 5,99 moles) en el contenido del reactor agitado a través de un tubo inmersor en el espacio líquido. La mezcla de reacción se calentó y se mantuvo a 97°C con agitación durante 14 hrs., tiempo durante el cual la presión del reactor disminuyó desde un máximo, de 509 psig (35,1 bar) hasta 229 psig (15,8 bar). Se detuvo el agitador y mientras todavía estaba caliente (90-95°C), el exceso de H₂S fue lentamente purgado a una llama de baja presión. El espacio de vapor del reactor fue a continuación barrido con N₂ durante 1 hr. y el contenido del reactor drenado en caliente (80-85°C). El producto de reacción fue asperjado con N₂ al vacío (<50 mmHg) a 130-140°C durante 16 horas para eliminar el H₂S residual. El aceite pegajoso viscoso amarillo claro resultante tenía un contenido de azufre de tiol (titración mediante ASTM D3227 modificado) del 4,14% en peso, 1,4 de SH/molécula, ó 1,29 meq de SH/g. El análisis de combustión indicó C, 65,18%, H, 10,17%, N, <0,15%, y S, 7,80%.

Ejemplo 3 (CPC407-86)

Se cargaron aceite de soja epoxidado (600 g, ~0,6 moles) y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU, 5,0 g, 32,4 mmoles) a un reactor autoclave Hastelloy C de 1-L, y el recipiente se testeó a presión de 630 psig. A continuación se metió a presión sulfuro de hidrógeno (H₂S, 204,0 g, 5,99 moles) al contenido del reactor agitado a través de un tubo inmersor en el espacio líquido. La mezcla de reacción se calentó y se mantuvo a 85°C con agitación durante 10 hrs., tiempo durante el cual la presión del reactor disminuyó desde un máximo de 578 psig (39,9 bares) hasta 489 psig (33,7 bares). Se detuvo el agitador y mientras todavía estaba caliente (80-85°C), el exceso de H₂S fue lentamente purgado a una llama de baja presión. El espacio de vapor del reactor fue a continuación barrido con N₂ durante 1 hr. y el contenido del reactor fue drenado en caliente (80-85°C). El producto de reacción fue asperjado con N₂ al vacío (<50 mmHg) a 130-140°C durante 16 hrs. para eliminar el H₂S residual. El aceite pegajoso viscoso amarillo

ES 2 356 165 T3

claro resultante tenía un contenido de azufre de tiol (titración mediante ASTM D3227 modificado) del 8,28% en peso, 2,8 de SH/molécula, ó 2,58 meq de SH/g. El análisis de combustión indicó C, 65,24%, H, 9,52%, N, 0,18%, y S, 9,53%.

5

Ejemplo 4 (CPC407-88)

Se cargaron aceite de soja epoxidado (600 g, ~0,6 moles) y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU, 5,0 g, 32,4 mmoles) a un reactor autoclave Hastelloy C de 1-L que se testeó a presión de 630 psig (43,4 bares). A continuación se metió a presión sulfuro de hidrógeno (H₂S, 204,0 g, 5,99 moles) al contenido del reactor agitado a través de un tubo inmersor en el espacio líquido. La mezcla de reacción se calentó y se mantuvo a 85°C con agitación durante 2 hrs., tiempo durante el cual la presión del reactor disminuyó desde un máximo de 537 psig (40,5 bares) hasta 498 psig (34,3 bares). Se detuvo el agitador y mientras todavía estaba caliente (80-85°C), el exceso de H₂S fue lentamente purgado a una llama de baja presión. El espacio de vapor del reactor fue a continuación barrido con N₂ durante 1 hr. y el contenido del reactor fue drenado en caliente (80-85°C). El producto de reacción fue asperjado con N₂ al vacío (<50 mmHg) a 130-140°C durante 16 hrs. para eliminar el H₂S residual. El aceite pegajoso viscoso amarillo claro resultante tenía un contenido de azufre de tiol (titración mediante ASTM D3227 modificado) del 8,24% en peso, 2,8 de SH/molécula, ó 2,57 meq de SH/g. El análisis de combustión indicó C, 63,39%, H, 10,01%, N, <0,12%, y S, 8,76%.

20

Ejemplo 5 (CPC407-93)

Se cargaron aceite de soja epoxidado (600 g, ~0,6 moles) y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU, 5,0 g, 32,4 mmoles) a un reactor autoclave Hastelloy C de 1-L, y el recipiente se testeó a presión de 630 psig (43,4 bares). A continuación se metió a presión sulfuro de hidrógeno (H₂S, 204,0 g, 5,99 moles) al contenido del reactor agitado a través de un tubo inmersor en el espacio líquido. La mezcla de reacción se calentó y se mantuvo a 85°C con agitación durante 8 hrs., tiempo durante el cual la presión del reactor disminuyó desde un máximo de 606 psig (41,8 bares) hasta 537 psig (37,0 bares). Se detuvo el agitador y mientras todavía estaba caliente (80-85°C), el exceso de H₂S fue lentamente purgado a una llama de baja presión. El espacio de vapor del reactor fue a continuación barrido con N₂ durante 1 hr. y el contenido del reactor fue drenado en caliente (80-85°C). El producto de reacción fue asperjado con N₂ al vacío (<50 mmHg) a 130-140°C durante 16 hrs. para eliminar el H₂S residual. El aceite pegajoso viscoso amarillo claro resultante tenía un contenido de azufre de tiol (titración mediante ASTM D3227 modificado) del 7,34% en peso, 2,85 de SH/molécula, ó 2,29 meq de SH/g. El análisis de combustión indicó C, 64,47%, H, 10,18%, N, <0,15%, y S, 8,40%.

35

Ejemplo 6 (CPC407-94)

Se cargaron aceite de soja epoxidado (600 g, ~0,6 moles) y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU, 5,0 g, 32,4 mmoles) a un reactor autoclave Hastelloy C de 1-L que se testeó a presión de 630 psig (43,4 bares). A continuación se metió a presión sulfuro de hidrógeno (H₂S, 204,0 g, 5,99 moles) al contenido del reactor agitado a través de un tubo inmersor en el espacio líquido. La mezcla de reacción se calentó y se mantuvo a 85°C con agitación durante 6 hrs., tiempo durante el cual la presión del reactor disminuyó desde un máximo de 586 psig (40,4 bares) hasta 556 psig (38,3 bares). Se detuvo el agitador y mientras todavía estaba caliente (80-85°C), el exceso de H₂S fue lentamente purgado a una llama de baja presión. El espacio de vapor del reactor fue a continuación barrido con N₂ durante 1 hr. y el contenido del reactor fue drenado en caliente (80-85°C). El producto de reacción fue asperjado con N₂ al vacío (<50 mmHg) a 130-140°C durante 16 hrs. para eliminar el H₂S residual. El aceite pegajoso viscoso amarillo claro resultante tenía un contenido de azufre de tiol (titración mediante ASTM D3227 modificado) del 5,93% en peso, 2,0 de SH/molécula, ó 1,85 meq de SH/g. El análisis de combustión indicó C, 65,26%, H, 10,19%, N, <0,15%, y S, 8,43%.

50

Ejemplo 7 (CPC407-95)

Se cargaron aceite de soja epoxidado (600 g, ~0,6 moles) y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU, 5,0 g, 32,4 mmoles) a un reactor autoclave Hastelloy C de 1-L, y el recipiente se testeó a presión de 630 psig (43,4 bares). A continuación se metió a presión sulfuro de hidrógeno (H₂S, 204,0 g, 5,99 moles) al contenido del reactor agitado a través de un tubo inmersor en el espacio líquido. La mezcla de reacción se calentó y se mantuvo a 85°C con agitación durante 4 hrs., tiempo durante el cual la presión del reactor disminuyó desde un máximo de 595 psig (41,0 bares) hasta 554 psig (38,2 bares). Se detuvo el agitador y mientras todavía estaba caliente (80-85°C), el exceso de H₂S fue lentamente purgado a una llama de baja presión. El espacio de vapor del reactor fue a continuación barrido con N₂ durante 1 hr. y el contenido del reactor fue drenado en caliente (80-85°C). El producto de reacción fue asperjado con N₂ al vacío (<50 mmHg) a 130-140°C durante 16 hrs. para eliminar el H₂S residual. El aceite pegajoso viscoso amarillo claro resultante tenía un contenido de azufre de tiol (titración mediante ASTM D3227 modificado) del 5,36% en peso, 1,8 de SH/molécula, ó 1,67 meq de SH/g. El análisis de combustión indicó C, 65,67%, H, 10,17%, N, 0,34%, y S, 9,84%.

65

ES 2 356 165 T3

Ejemplo 8 (CPC407-97)

5 Se cargaron aceite de soja epoxidado (600 g, ~0,6 moles) y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU, 5,0 g, 32,4 mmoles) a un reactor autoclave Hastelloy C de 1-L que se testeó a presión de 630 psig (43,4 bares). A continuación se metió a presión sulfuro de hidrógeno (H_2S , 204,0 g, 5,99 moles) al contenido del reactor agitado a través de un tubo inmersor en el espacio líquido. La mezcla de reacción se calentó y se mantuvo a 85°C con agitación durante 4 hrs., tiempo durante el cual la presión del reactor disminuyó desde un máximo de 577 psig (39,8 bares) hasta 519 psig (35,8 bares). Se detuvo el agitador y mientras todavía estaba caliente (80-85°C), el exceso de H_2S fue lentamente purgado a una llama de baja presión. El espacio de vapor del reactor fue a continuación barrido con N_2 durante 1 hr. y el contenido del reactor fue drenado en caliente (80-85°C). El producto de reacción fue asperjado con N_2 al vacío (<50 mmHg) a 130-140°C durante 16 hrs. para eliminar el H_2S residual. El aceite pegajoso viscoso amarillo claro resultante tenía un contenido de azufre de tiol (titración con $AgNO_3$) del 5,85% en peso, 2,0 de SH/molécula, ó 1,82 meq de SH/g. El análisis de combustión indicó C, 65,09%, H, 10,15%, N, 0,35%, y S, 10,63%.

15 Ejemplo 9 (CPC407-98)

20 Se cargaron aceite de soja epoxidado (600 g, ~0,6 moles) y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU, 5,0 g, 32,4 mmoles) a un reactor autoclave Hastelloy C de 1-L, y el recipiente se testeó a presión de 630 psig (43,4 bares). A continuación se metió a presión sulfuro de hidrógeno (H_2S , 204,0 g, 5,99 moles) al contenido del reactor agitado a través de un tubo inmersor en el espacio líquido. La mezcla de reacción se calentó y se mantuvo a 85°C con agitación durante 2 hrs., tiempo durante el cual la presión del reactor disminuyó desde un máximo de 577 psig (39,8 bares) hasta 508 psig (35,0 bares). Se detuvo el agitador y mientras todavía estaba caliente (80-85°C), el exceso de H_2S fue lentamente purgado a una llama de baja presión. El espacio de vapor del reactor fue a continuación barrido con N_2 durante 1 hr. y el contenido del reactor fue drenado en caliente (80-85°C). El producto de reacción fue asperjado con N_2 al vacío (<50 mmHg) a 130-140°C durante 16 hrs. para eliminar el H_2S residual. El aceite pegajoso viscoso amarillo claro resultante tenía un contenido de azufre de tiol (titración mediante ASTM D3227 modificado) del 5,07% en peso, 1,7 de SH/molécula, ó 1,58 meq de SH/g. El análisis de combustión indicó C, 63,96%, H, 10,01%, N, 0,35%, y S, 11,22%.

30

(Tabla pasa a página siguiente)

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 356 165 T3

La Tabla 5 proporciona las propiedades de las muestras de aceite de soja mercaptohidroxi producidas en los Ejemplos 1-10.

TABLA 5

Ejemplo	Tiempo de Reacción (hrs.)	Temp. de Reacción (°C)	Azufre Mercaptano (% en peso) ¹	SH por molécula ²	Grupos epóxido que quedan por molécula ³	Relación Molar Epóxido:SH
1	0	N/A	N/A	0	4,3	-
2	8	85	7,53	2,5	1,8	0,72
3	14	97	4,14	1,4	2,9	2,07
4	10	85	8,28	2,8	1,5	0,54
5	12	85	8,24	2,8	1,5	0,54
6	8	85	7,34	2,5	1,8	0,73
7	6	85	5,93	2,0	2,3	1,15
8	4	85	5,36	1,8	2,5	1,40
9	4	85	5,35	2,0	2,3	1,15
10	2	85	5,07	1,7	2,6	1,529

¹ El azufre de tiol se determinó por oxidación de nitrato de plata utilizando ASTM D 3227

² Determinado por % en peso de azufre de tiol

³ Determinado restando la SH/molécula del contenido de epóxido del material inicial

Ejemplo 1L

Se prepararon aceites de soja mercaptohidroxi adicionales utilizando diferentes cantidades de aceite de soja epoxidado, sulfuro de hidrógeno, y catalizador utilizando temperatura y tiempos de reacción diferentes. El procedimiento general utilizado para producir los aceites de soja mercaptohidroxi se proporciona como sigue.

Se cargaron aceite de soja epoxidado y el catalizador a un reactor autoclave Hastelloy C de 1-L, y el recipiente se testeó a presión de 1.000 psig (68,9 bares). A continuación se metió a presión sulfuro de hidrógeno al contenido del reactor agitado a través de un tubo inmersor en el espacio líquido. La mezcla de reacción fue calentada y mantenida a temperatura a un determinado período de tiempo con agitación durante 12 hrs. Durante el tiempo de reacción por lo general disminuyó la presión del reactor. Al final del tiempo de reacción, se detuvo el agitador y el exceso de H₂S fue lentamente purgado mientras la mezcla de reacción estaba caliente a una llama de baja presión. A continuación el espacio de vapor del reactor fue barrido con N₂ durante 1 hr. y el contenido del reactor fue drenado. El producto de reacción fue asperjado con N₂ al vacío (<50 mmHg) a 100°C durante 16 hrs. para eliminar el H₂S residual. La Tabla 6 proporciona las condiciones de reacción utilizadas para producir los aceites de soja mercaptohidroxi para varias pruebas y el contenido de azufre de tiol de los aceites de soja mercaptohidroxi producidos.

ES 2 356 165 T3

TABLA 6

Pruebas de Producción de Aceite de Soja Mercaptohidroxi

5	Prueba	Aceite de Soja Epoxidado (g)	Catalizador (g)	H ₂ S (g)	Relación Molar H ₂ S:Epóxido	Tempe- ratura (°C)	Tiempo (minutos)	Azufre de Tiol ^a (% en peso)
15	556-41†	249,6	1,950	214,0	5,86	64	728	5,69
	536-33†	250,0	2,000	213,0	5,81	100	370	9,04
	536-47†	250,5	1,050	213,0	5,81	101	720	10,47
20	407-81D†	500,0	4,200	255,0	3,49	85	480	7,53
25	407-86†	600,0	5,000	204,0	2,07	85	600	8,28
	556-79‡	250,0	2,600	214,0	5,33	100	720	6,68
	556-80‡	251,0	5,000	214,0	5,81	100	720	9,51

† El catalizador era DBU

‡ el catalizador era trietilamina (TEA)

^a azufre de tiol medido por titración de nitrato de plata utilizando ASTM D 3227 modificado

El número de prueba 407-86 fue sometido al procedimiento de metanolisis por metóxido de sodio y posteriormente analizado mediante GC/MS. El análisis GS/MS indicó que el producto tenía una relación molar entre grupo epóxido y grupo tiol de aproximadamente 0,14. Los datos de la metanolisis también indicaban que un promedio del 80,4 por ciento del aceite de soja mercaptohidroxi producto contenía azufre.

MSO oligomerizado (Aceite de soja mercaptanizado)

Ejemplo 1

Se cargó aceite de soja mercaptanizado (900,1 g 10,92% en peso de azufre de tiol) a un matraz de tres cuellos junto con pellets de azufre elemental (9,6 g). La mezcla de reacción se calentó a 120°C hasta disolver el azufre y a continuación se enfrió hasta los 99°C. Se cargó tributilamina (4,8 g) a la mezcla de reacción con un embudo de adición por goteo. La mezcla de reacción fue mezclada a 90°C durante 2 hrs. Se observó la evolución del H₂S. El producto de reacción (904,8 g) fue asperjado con N₂ al vacío a 110°C durante 4 hrs. para eliminar el H₂S residual. El producto final era un aceite amarillo claro con un azufre de tiol del 6,33% en peso (mediante ASTM D3227 modificado). El análisis de combustión elemental fue 70,19% C; 10,37% H; y 11,21% S.

Ejemplo 2

Se cargó aceite de soja mercaptanizado (900,0 g 10,92% en peso de azufre de tiol) a un matraz de tres cuellos junto con pellets de azufre elemental (36,0 g). La mezcla de reacción se calentó a 120°C hasta disolver el azufre y a continuación se enfrió hasta los 100°C. Se cargó tributilamina (4,8 g) a la mezcla de reacción con un embudo de adición por goteo. La mezcla de reacción fue mezclada a 90°C durante 36 hrs. Se observó la evolución del H₂S. El producto de reacción (825,6 g) fue asperjado con N₂ al vacío a 90°C durante 36 hrs. para eliminar el H₂S residual. A continuación el producto de reacción fue rociado con N₂ al vacío a 110°C durante 3 hrs. para eliminar el H₂S residual. El producto final era un aceite amarillo claro con un azufre de tiol del 2,36% en peso (mediante ASTM D3227 modificado). El análisis de combustión elemental fue 68,90% C; 11,07% H; y 12,25% S.

ES 2 356 165 T3

Ejemplo 3

Se cargó aceite de soja mercaptanizado (900,1 g 10,92% en peso de azufre de tiol) a un matraz de tres cuellos junto con pellets de azufre elemental (18,0 g). La mezcla de reacción se calentó a 125°C hasta disolver el azufre y a continuación se enfrió hasta los 101°C. Se cargó tributilamina (4,8 g) a la mezcla de reacción con un embudo de adición por goteo. La mezcla de reacción fue mezclada a 90°C durante 2 hrs. Se observó la evolución del H₂S. El producto de reacción (901,5 g) fue asperjado con N₂ al vacío a 110°C durante 4 hrs. para eliminar el H₂S residual. El producto final era un aceite amarillo claro con un azufre de tiol del 4,9% en peso (mediante ASTM D3227 modificado). El análisis de combustión elemental fue 69,58% C; 11,25% H; y 11,31% S.

Ejemplo 4

Se cargó aceite de soja mercaptanizado (900,2 g 10,92% en peso de azufre de tiol) a un matraz de tres cuellos junto con pellets de azufre elemental (45,0 g). La mezcla de reacción se calentó a 120°C hasta disolver el azufre y a continuación se enfrió hasta los 100°C. Se cargó tributilamina (4,8 g) a la mezcla de reacción con un embudo de adición por goteo. La mezcla de reacción fue mezclada a 90°C durante 2 hrs. Se observó la evolución del H₂S. El producto de reacción (915,08 g) fue asperjado con N₂ al vacío a 110°C durante 4 hrs. para eliminar el H₂S residual. El producto final era un aceite amarillo claro con un azufre de tiol del 1,41% en peso (mediante ASTM D3227 modificado). El análisis de combustión elemental fue 68,35% C; 10,98% H; y 13,23% S.

La Tabla 7 proporciona las viscosidades del aceite de soja mercaptanizado oligomerizado (aceite de soja mercaptanizado reticulado) producido en los ejemplos 1-4 a varias temperaturas diferentes.

TABLA 7

Viscosidades del MSO Oligomerizado

Ejemplo	Viscosidad a los 25°C (cP)	Viscosidad a los 50°C (cP)	Viscosidad a los 75°C (cP)	Viscosidad a los 100°C (cP)
1	610,5	162,8	52,14	29,60
2	3240	-	200	106,3
3	843	321,7	68,8	38,5
4	>10.000	1.502	398	213

Determinado mediante Viscosímetro de Brookfield

Se analizaron las diferentes mezclas oligoméricas mediante GPC. Los datos de GPC mostraron la presencia de varios oligómeros que incluían hasta 20 unidades de triglicéridos unidas entre sí.

Preparación de polímero de poliuretano

Se pesó Aceite de Soja Mercaptanizado (MSO), Aceite de Soja Mercaptohidroxi (MHSO), o Aceite de Soja Mercaptanizado Reticulado (CMSO - MSO oligomerizado) (todos denominados en adelante agente de reticulación) en un vaso de precipitados de polietileno. Al agente de reticulación se añadió el poliisocianato deseado. A esta mezcla de reacción se añadió el catalizador deseado. A continuación la mezcla de reacción de tres componentes fue agitada manualmente con un palo de polo de madera. A continuación se vertió toda la mezcla de prepolímero en el molde apropiado para el curado. Moldes de ejemplo incluyen sartenes de aluminio de 50 mm de diámetro o de 70 mm de diámetro. La muestra fue a continuación curada mediante el perfil deseado, A, B, o C. Después de completar el tiempo de curado, se almacenó la muestra a temperatura ambiente en bolsas de sándwich de plástico con resellado durante 2 semanas. A continuación se retiró la muestra del molde de aluminio y se sometió a ensayo mediante ASTM D2240-02B, ASTM E1545-95A y/o E228-95 o se reselló en la bolsa de sándwich para su almacenamiento.

ES 2 356 165 T3

Composiciones de poliuretano

Tabla 8			
Materias Primas R&T	Diisocianatos	Estequiometria	Catalizadores
MSO-trifuncional	Luprinate TM - PoliMDI	≈ 0,9	DABCO
MSO-difuncional	MDI	≈ 1	DBTDL
MSO-TBP tratado	HMDI	≈ 1,25	Jeffol [®] A-480
MHSO - trimercaptano	TDI		
MHSO - dimercaptano	HDI		
CMSO – alta reticulación			
CMSO- reticulación media			
CMSO – baja reticulación			
Aceite de Ricino			

Se prepararon numerosas composiciones de poliuretano haciendo reaccionar una composición de tioéster con un diisocianato en presencia de un catalizador utilizando los procesos descritos en la presente para preparar tales composiciones de poliuretano. Las composiciones fueron producidas utilizando las diferentes variables de materias primas, diisocianatos, estequiometria, y catalizadores mostrados en la Tabla 8. Una vez utilizada cada combinación de variables, se produjeron más de 1.200 composiciones. Cada una de las materias primas se hizo reaccionar con cada uno de los diisocianatos en cada una de las estequiometrias con cada uno de los catalizadores enumerados para producir las más de 1.200 composiciones. La estequiometria se basó en una relación de equivalentes entre el hidrógeno activo (grupo hidroxilo y tiol) de la composición de tioéster (MSO, MHSO, CMSO, MCO) y el diisocianato. Por ejemplo, se hizo reaccionar aceite de ricino con diisocianato de tolueno a un valor estequiométrico de 1,25 durante el uso de Jeffol[®]A-480 como catalizador. Como otro ejemplo, se hizo reaccionar una composición de tioéster con diisocianato de metano a un valor estequiométrico de 0,9 durante el uso del catalizador DABCO.

Además poliuretanos producidos a partir de la matriz anterior se produjeron dos poliuretanos a partir del aceite de ricino mercaptanizado (MCO).

En el primer ejemplo de poliuretano MCO, se pesó el MCO en un vaso de precipitados de polietileno. Al agente MCO se añadió Luprinate a una relación molar entre tiol e isocianato de 0,95. A esta mezcla de reacción se añadió dilaurato de dibutilestano (DBTDL) en un porcentaje en peso de 0,125 basado en el peso total de los ingredientes. La mezcla de reacción de tres componentes fue a continuación agitada manualmente con un palo de polo de madera. A continuación se vertió toda la mezcla de prepolímero en un molde para el curado y se curó utilizando un perfil de curado B. Tras completar el tiempo de curado se determinó que la preparación producía un polímero de poliuretano.

ES 2 356 165 T3

En el segundo ejemplo de poliuretano MCO, se pesó MCO en un vaso de precipitados de polietileno. Al agente MCO se añadió Luprinate M20S en una relación molar entre tiol e isocianato de 1,00. A esta mezcla de reacción se añadió dilaurato de dibutilestano (DBTDL) en un porcentaje en peso de 0,125 basado en el peso total de los ingredientes. La mezcla de reacción de tres componentes fue a continuación agitada manualmente con un palo de polo de madera. A continuación se vertió toda la mezcla de prepolímero en un molde para el curado y se curó utilizando un perfil de curado B. Tras completar el tiempo de curado se determinó que la preparación producía un polímero de poliuretano.

En las composiciones de poliuretano, las composiciones de tioéster de la materia prima que se utilizaron incluían MSO (aceite de soja mercaptanizado), MHSO (aceite de soja mercaptohidroxi), CMSO (aceite de soja mercaptanizado reticulado), aceite de ricino, y MCO (aceite de ricino mercaptanizado). Los diisocianatos que se utilizaron para producir estas composiciones incluían MDI (diisocianato de 4,4'-metilbis(fenilo)), HMDI (diisocianato de 4,4'-metilbis(ciclohexilo), que también se conoce como MDI hidrogenado), TDI (diisocianato de 2,4-tolileno), HDI (1,6-diisocianatohexano, que también se conoce como diisocianato de hexametileno) y Luprinate™ M20S (que es una forma oligomerizada de MDI y también se denomina MDI polimérico que es producido por BASF Corporation). Los catalizadores que se utilizaron incluyen DABCO (diazabiciclooctano - amina terciaria), DBTDL (dilaurato de dibutilestano - catalizador organometálico), Jeffol® A-480 (que es un poliol de amina terciaria producido por Huntsman Based Chemicals) y BDMA (benzildimetilamina).

Se determinaron diversas propiedades físicas para seleccionar aleatoriamente composiciones de poliuretano de las más de 1.200 composiciones, cuyos resultados se incluyen en las tablas que se adjuntan como Figs. 7A-7F. Los perfiles de curado utilizados son los siguientes: A = curado durante 1-8 horas a temperatura ambiente, seguido de curado a 65°C durante toda la noche, y a continuación curado a 95°C durante 8 horas. B = curado a 65°C durante toda la noche, seguido de curado a 95°C durante 24 horas; y C = curado a 120°C durante 3 horas, seguido de curado a 95°C durante 24 horas. CTE 1 representa el coeficiente de dilatación térmica entre la temperatura de transición del vidrio y una primera temperatura de transición. CTE 2 representa el coeficiente de dilatación térmica entre la primera temperatura de transición y una segunda temperatura de transición.

Ejemplos de fertilizantes

Se ilustrarán formas de realización de la presente invención con respecto a los siguientes ejemplos que no deben utilizarse para limitar o interpretar la invención. Las personas capacitadas en la técnica entenderán fácilmente que la metodología y las condiciones específicas indicadas en los Ejemplos de Fertilizantes pueden variarse para producir la misma composición o composiciones similares. A menos que se indique otra cosa, todas las temperaturas son grados Celsius y todos los porcentajes de cantidades de ingrediente están en peso.

En los Ejemplos de Fertilizantes, se utilizaron los siguientes materiales:

A: Partículas fertilizantes - urea de grado fertilizante granular, SGN 250, comercialmente disponible en Atrium;

B1: Aceite de soja mercaptanizado (un ejemplo de MVOd analizado anteriormente) - Polimercaptan 358, disponible en Chevron Phillips Chemical Co., 8,65% de azufre de tiol; peso equivalente 370; viscosidad de 510,6 cSt @ 21°C;

B2: Aceite de soja mercapto-hidroxi (unos ejemplos de MHVO analizados anteriormente) - Un aceite de soja mercapto-hidroxi hecho por adición de radicales libres de sulfuro de hidrógeno al aceite de soja epoxidado; las funcionalidades mercapto e hidroxi son iguales; 8,335% de azufre de tiol; peso equivalente 192 (que incluye tanto las funcionalidades mercapto como hidroxi);

B3: Aceite de soja mercaptanizado reticulado con azufre (un ejemplo de CMVO analizado anteriormente) - Un aceite de soja mercaptanizado reticulado con azufre hecho por la adición de azufre elemental al aceite de soja mercaptanizado; contenido de azufre de tiol 6,33%; peso equivalente 506;

B4: Aceite de soja mercaptanizado reticulado con azufre (un ejemplo de CMVO analizado anteriormente) - Un aceite de soja mercaptanizado reticulado con azufre hecho por adición de azufre elemental al aceite de soja mercaptanizado; contenido de azufre de tiol 7,64%; peso equivalente 419, reticulación reticulación

C1: Isocianato #17 - Un MDI polimérico, comercialmente disponible en BASF Canadá, peso equivalente de 133;

C2: Resina epoxi - resina epoxi de 5 minutos, comercialmente disponible en ITW Devcon, Danvers, MA 01923 USA, peso equivalente 198;

D1: Aditivo orgánico - cera alfa olefina Gulftene C30-HA, comercialmente disponible en Chevron Phillips Chemical Co., punto de fusión 65°C-80°C;

ES 2 356 165 T3

D2: Aditivo orgánico - Calwax 170, una cera microcristalina comercialmente disponible en Calwax Corporation;

E: Agente de reticulación - Jeffol A480, comercialmente disponible en Huntsman Polyurethanes; peso equivalente de 120; funcionalidad 4,0; viscosidad de 4.000 cPs @ 25C;

F1: Catalizador amina: Exp-9, comercialmente disponible en Huntsman Polyurethanes; y

F2: Catalizador amina: 1,8-diazabicyclo[5,4,0] undec-7-eno (DBU), CAS#6674-22-2.

Ejemplos de fertilizantes 1-6

Se produjeron una serie de materiales CRF utilizando las formulaciones presentadas en la Tabla 4 utilizando la siguiente metodología. La cantidad de partículas fertilizantes (A) recubiertas en cada Ejemplo de Fertilizantes fue 1.000 g.

Se utilizó un tambor de recubrimiento de acero inoxidable, 12 pulgadas (30,48 cm) de diámetro por 6 pulgadas (15,24 cm) de profundidad, con una placa trasera adjunta y una placa delantera que tenía una abertura central de 8 pulgadas (20,32 cm). El tambor de recubrimiento fue equipado con cuatro deflectores longitudinales separados de manera uniforme, cada uno de aproximadamente ½ pulgada (1,27 cm) de alto. El tambor de recubrimiento se unía a un accionamiento de velocidad variable, fijado para girar el tambor a 18 rpm.

Durante el proceso, la temperatura interna del tambor y su contenido se mantuvo a aproximadamente 70°C utilizando una pistola de calor eléctrica de velocidad variable. Los componentes de recubrimiento se añadieron utilizando macropipetas automáticas individuales capaces de añadir 1/3 del peso de cada componente de recubrimiento en una única adición. En otras palabras, el recubrimiento se aplicó en 3 capas - el peso total del recubrimiento se describe en la Tabla 4. En los Ejemplos de Fertilizantes, 2, 3 y 6, se aplicó un recubrimiento de cera tras la aplicación del recubrimiento de 3 capas. Al final del proceso, el tambor y su contenido se enfriaron hasta los 40°C soplando una corriente de aire a temperatura ambiente en el tambor. El contenido se eliminó y almacenó en una bolsa de plástico.

Se utilizó una prueba de agitador de pintura para evaluar la durabilidad durante el manejo mecánico de cada producto de los Ejemplos de Fertilizantes. La prueba de "simulación de agitador de pintura" utilizada para simular el daño al recubrimiento de liberación controlada se lleva a cabo en una máquina agitadora de pintura que utiliza la siguiente metodología.

Primero se colocan 200 gramos del fertilizante de liberación lenta en un recipiente metálico profundo con tapa de 6" (15,24 cm) de diámetro por 5,5" (13,97 cm). A continuación se añaden al recipiente 8 tornillos de máquina de cabeza ranurada (¼ de pulgada (0,635 cm) por ½ pulgada (1,27 cm)) y 8 tuercas de cabeza cuadrada (¼ de pulgada (0,635 cm)). A continuación, el recipiente con el fertilizante de liberación lenta, las tuercas, y los tornillos se colocan con seguridad en un acondicionador/agitador de pintura (Red Devil, modelo ¼ H.P.). La muestra de prueba se acondiciona vigorosamente en el agitador de pintura a frecuencia de 730 ciclos por minuto durante 6 minutos. El tiempo de funcionamiento se controla con un temporizador electrónico (modelo Gralab 451) que detiene automáticamente el agitador de pintura a la hora programada. Tras completar el ciclo del agitador de pintura se retira el recipiente y se retiran los tornillos y las tuercas pasando el contenido a través de una criba de malla de 3½. El fertilizante de liberación lenta se recoge en un platillo y se devuelve a su bolsa de muestreo para el análisis de velocidad de liberación.

Se ha llevado a cabo una prueba de comparación para correlacionar el efecto de simulación del agitador de pintura con los daños en algunas mezcladoras de fertilizantes comerciales. El tiempo de funcionamiento del agitador de pintura y el número de los tornillos y tuercas se determinan en base a la prueba de comparación. La preconfiguración de estos parámetros en la prueba para el trabajo en esta patente puede simular correctamente los daños en las mezcladoras de fertilizantes comerciales.

A continuación se determinó el perfil de velocidad de liberación de agua para el material fertilizante de liberación lenta antes y después de la prueba de simulación con el agitador de pintura. En el análisis, se calibró y utilizó un Technicon AutoAnalyzer™ conforme a las indicaciones de "Automated Determination of Urea and Ammoniacal Nitrogen" (Universidad de Missouri, 1980). Se utilizó el siguiente procedimiento:

1. Pesar con precisión 15 gramos ($\pm 0,1$ mg) de la muestra en un plato de pesaje. Registrar el peso de la muestra. Transferir la muestra a un matraz Erlenmeyer de 125 mL.
2. Añadir 75 mL de agua desmineralizada y tapar el matraz.
3. Remover suavemente la muestra y el agua hasta que todas las partículas se sumerjan.
4. Dejar reposar la muestra durante un tiempo determinado a una temperatura constante (por lo general a temperatura ambiente).

ES 2 356 165 T3

5. Remover suavemente el matraz para mezclar la solución y decantar sólo la solución a un matraz aforado de 100 mL
6. Aclarar la muestra añadiendo agua desmineralizada al matraz aforado.
7. Completar el volumen del matraz aforado y mezclar bien.
8. Si va a repetirse la prueba otro período de tiempo, la repetición comienza en la Etapa 2.
9. Una vez que el Technicon AutoAnalyzer II está en línea, transferir parte de esta solución (o llevar a cabo las diluciones necesarias en caso necesario) a las cubetas de muestreo de Technicon para el análisis.
10. Registrar los resultados como partes por millón de N-NH₃ (leer directamente de un integrador Shimadzu)

El rendimiento de liberación de agua para el material CRF producido en los Ejemplos de Fertilizantes 1-3 se muestra en la Figura 8 - en cada caso, el rendimiento de liberación de agua se muestra antes y después de la prueba de manipulación del agitador de pintura. El rendimiento de liberación de agua para el material de la CRF producido en los ejemplos de fertilizante 4-6 se muestra en la figura 9 - en cada caso, se muestra el rendimiento de la versión de agua tanto antes como después de la prueba de manejo del agitador de pintura.

Los resultados en las Figuras 7 y 8 ilustran que puede hacerse un recubrimiento de poliuretano utilizando aceite de soja mercaptanizado para producir un material CRF con unas propiedades de liberación lenta deseables. Estos resultados también ilustran que el rendimiento de la liberación puede controlarse mediante la selección del aditivo orgánico (p. ej., cera).

Ejemplos de fertilizantes 7-10

Se produjeron una serie de materiales CRF y se sometieron a ensayo utilizando la metodología descrita anteriormente para los Ejemplos de Fertilizantes 1-6 y las formulaciones presentadas en la Tabla 5.

El rendimiento de liberación de agua para el material CRF producido en los Ejemplos de Fertilizantes 7-10 se muestra en la Figura 9 - en cada caso, el rendimiento de liberación de agua se muestra antes y después de la prueba de manejo del agitador de pintura.

Los resultados de la Figura 9 ilustran que puede hacerse un recubrimiento de poliuretano utilizando aceite de soja mercaptanizado reticulado con azufre para producir un material CRF con unas propiedades de liberación lenta deseables. Estos resultados también ilustran que la adición de un agente de reticulación a la formulación de recubrimiento puede utilizarse para reducir la velocidad de liberación del fertilizante recubierto.

Ejemplos de fertilizantes 11-14

Se produjeron una serie de materiales CRF y se sometieron a ensayo utilizando la metodología descrita anteriormente para los Ejemplos de Fertilizantes 1-6 y las formulaciones presentadas en la Tabla 6.

El rendimiento de liberación de agua para el material CRF producido en los Ejemplos de Fertilizantes 11-14 se muestra en la Figura 10 - en cada caso, el rendimiento de liberación de agua se muestra antes y después de la prueba de manejo del agitador de pintura.

Los resultados de la Figura 10 ilustran que puede hacerse un recubrimiento de poliuretano utilizando aceite de soja mercapto-hidroxi para producir un material CRF con unas propiedades de liberación lenta deseables. Estos resultados también ilustran que puede hacerse un recubrimiento de poliuretano utilizando una mezcla de un aceite de soja mercaptanizado y un aceite de soja mercapto-hidroxi para producir un material CRF con unas propiedades de liberación lenta deseables.

Ejemplos de fertilizantes 15-17

Se produjeron una serie de materiales CRF y se sometieron a ensayo utilizando la metodología descrita anteriormente para los Ejemplos de Fertilizantes 1-6 y las formulaciones presentadas en la Tabla 7.

El rendimiento de liberación de agua para el material CRF producido en los Ejemplos de Fertilizantes 15-17 se muestra en la Figura 11 - en cada caso, el rendimiento de liberación de agua se muestra antes y después de la prueba de manejo del agitador de pintura.

Los resultados en la Figura 11 ilustran que puede hacerse un recubrimiento de polímero epoxi utilizando aceite de soja mercapto-hidroxi para producir un material CRF con unas propiedades de liberación lenta deseables.

ES 2 356 165 T3

Análisis

Análisis de los ésteres que contienen tiol, los ésteres que contienen hidroxitiol y el éster que contiene tiol reticulado

5 Los aspectos concretos de los ésteres que contienen tiol, los ésteres que contienen hidroxitiol, el éster de tiol reticulado, los ésteres insaturados y los ésteres insaturados epoxidados se miden técnicas analíticas concretas. Los valores de azufre de tiol se obtuvieron utilizando una titración con nitrato de plata como se describe en el ASTM D3227 o por espectroscopia Raman. La relación molar entre doble enlace carbono-carbono y grupo tiol, las relaciones molares entre sulfuro cíclico y grupo tiol se determinaron por análisis ^{13}C RMN y/o GC del éster que contiene tiol o de las cadenas laterales del éster que contienen hidroxitiol.

Contenido de azufre de tiol por espectroscopia Raman

15 Se midió el contenido de azufre de tiol mediante titración con nitrato de plata, el ASTM D3227, y/o espectroscopia Raman. El procedimiento de espectroscopia Raman se practica por la medición de los espectros de Raman del éster que contiene tiol, el éster que contiene hidroxitiol, el tioéster reticulado y comparando los espectros con los estándares de calibración que contienen compuestos de tiol conocidos con cantidades conocidas de grupos tiol. En general, el compuesto de tiol estándar de calibración tiene una estructura similar a los ésteres que contienen tiol analizados.

20 Se determinaron los contenidos de tiol de los ésteres que contienen tiol, los ésteres que contienen hidroxitiol y el tioéster reticulado comparando los espectros Raman de los ésteres que contienen tiol, los ésteres que contienen hidroxitiol y el tioéster reticulado con los estándares de calibración preparados a partir de oleato de metilo mercaptanizado diluido en aceite de soja con los contenidos de azufre de tiol conocidos. Los estándares de calibración de azufre de tiol se prepararon utilizando estándares que utilizaban varias concentraciones conocidas de oleato de metilo mercaptanizado diluido en aceite de soja.

Los espectros Raman de los estándares de calibración y los ésteres que contienen tiol, los ésteres que contienen hidroxitiol y el tioéster reticulado se midieron utilizando un espectrómetro Kaiser Hololab 5000 Process Raman, utilizando un láser de 785 nm. Las muestras de los ésteres que contienen tiol, los ésteres que contienen hidroxitiol y el tioéster reticulado y los espectros de Raman del estándar de calibración del azufre de tiol se obtuvieron recogiendo cuatro barridos de 10 segundos que se procesaron a continuación utilizando el software Holoreact. A continuación se calcularon los valores de azufre de tiol para los ésteres que contienen tiol, los ésteres que contienen hidroxitiol y el tioéster reticulado utilizando la relación entre los valores de área de pico del pico de tiol SH (centro: 2.575 cm^{-1} ; área 2.500-2.650 cm^{-1}), y el pico C=O (centro - 1.745 cm^{-1} ; área - 1.700-1.800 cm^{-1}) y comparándolos con los valores de área de pico para los estándares de calibración e interpolando los contenidos de azufre de tiol de los ésteres que contienen, los ésteres que contienen hidroxitiol y el tioéster reticulado. La repetibilidad de los valores de azufre de tiol medida por espectroscopia Raman ha demostrado tener una desviación estándar de 0,05-0,1 y un %RSD de 0,6-1,5 utilizando 5 muestras con un contenido de % de azufre de tiol comprendido entre 3,1-10,6 por ciento en peso medido en un período de dos meses.

40 La técnica de espectroscopia Raman para determinar el contenido de azufre de tiol de un éster que contiene tiol, un éster que contiene hidroxitiol y un éster que contiene tiol reticulado se ha ilustrado utilizando un éster que contiene tiol producido a partir de aceite de soja. Sin embargo, un experto en la materia puede adaptar y aplicar la técnica de espectroscopia Raman para determinar el contenido de azufre de tiol de otros ésteres que contienen tiol, ésteres que contienen hidroxitiol, y un éster que contiene tiol reticulado descritos en la presente.

Relaciones molares entre C=C y grupo tiol y entre grupo sulfuro cíclico y grupo tiol por ^{13}C RMN

50 La relación molar entre doble enlace carbono-carbono y grupo tiol y la relación molar entre grupo sulfuro cíclico y grupo tiol fueron determinadas por ^{13}C RMN. Los espectros ^{13}C RMN del éster que contiene tiol se obtuvieron en un Varian Mercury NOVA400 NMR, un Varian Mercury Plus 300 NMR, o un espectrómetro equivalente (75,5 MHz ^{13}C RMN). Se determinaron las áreas de pico para los átomos de carbono de sulfuro cíclico, los átomos de carbono HS-C del grupo tiol y los átomos de carbono de los dobles enlaces carbono-carbono utilizando las regiones ^{13}C RMN indicadas en la siguiente tabla:

Grupo Funcional	Región ^{13}C RMN	Número de Átomos de Carbono/Grupo
Átomos de Carbono del	49-49,5 ppm	2

65

ES 2 356 165 T3

Sulfuro Cíclico

Átomos de Carbono 40-41,5 ppm 1

HS-C

Átomos de Carbono 120-140 ppm 2

C=C

La relación molar entre sulfuro cíclico del éster que contiene tiol y grupo tiol se calculó dividiendo el área de pico ^{13}C RMN de átomos de carbono del sulfuro cíclico por 2 (para tener en cuenta los 2 átomos de carbono por grupo de sulfuro cíclico) y dividiendo el número resultante por el área de pico ^{13}C RMN de átomos de carbono HS-C del grupo tiol. La relación molar entre doble enlace carbono-carbono y grupo tiol se calculó dividiendo el área de pico ^{13}C RMN de átomos de carbono C=C por 2 (para tener en cuenta los 2 átomos de carbono por doble enlace carbono-carbono) y dividiendo el número resultante por el área de pico ^{13}C RMN de átomos de carbono HS-C. La muestra "Offset" ^{13}C RMN's para el aceite de soja y un éster que contiene tiol producido a partir de aceite de soja utilizando el proceso descrito se proporcióna como Figura 1.

Puede determinarse el número medio de dobles enlaces carbono-carbono por molécula de éster insaturado utilizando procedimientos similares, ya sea utilizando las áreas de pico ^{13}C RMN del átomo de carbono del grupo carbonilo o del átomo de carbono del grupo éster C-O junto con el área de pico ^{13}C RMN del doble enlace carbono-carbono.

La técnica RMN para analizar el éster insaturado y el éster que contiene tiol producido a partir de un éster insaturado se ha ilustrado utilizando ^{13}C RMN en aceite de soja el éster que contiene tiol producido a partir de aceite de soja. Sin embargo, un experto en la materia puede adaptar y aplicar la técnica ^{13}C RMN o ^1H RMN para analizar los ésteres insaturados y el éster que contiene tiol producidos a partir del éster insaturado descrito en la presente.

Relaciones molares entre grupo epóxido y grupo tiol por ^{13}C o ^1H RMN

Las relaciones molares entre grupo epóxido y grupo tiol se determinaron utilizando ^{13}C o ^1H RMN. Los espectros ^{13}C o ^1H RMN del éster que contiene hidroxitiol se obtuvieron en un Varian Mercury INOVA400 NMR, un Varian Mercury Plus 300 NMR, o un espectrómetro equivalente (300 MHz ^1H RMN - 75,5 MHz ^{13}C RMN). Se determinaron las áreas de pico para el grupo epóxido y el grupo sulfuro utilizando las regiones ^{13}C y o ^1H indicadas en la tabla siguiente:

Grupo Funcional	Región ^1H RMN	Región ^{13}C RMN	Número de Átomos de Carbono/Grupo	Número de Átomos de Hidrógeno/Grupo
Átomos de Carbono del Grupo Epóxido	2,75-3,2 ppm	53,6-56,6 ppm	2	2
Átomos de Carbono HS-C	3,2-4 ppm	40-41,5 ppm	1	1

La relación molar entre grupo epóxido del éster que contiene hidroxitiol y grupo tiol se calculó dividiendo el área de pico ^1H RMN de átomos de carbono del grupo epóxido por 2 (para tener en cuenta los 2 átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono del grupo epóxido) y dividiendo el número resultante por el área de pico ^1H RMN de átomos de carbono HS-C del grupo tiol. Del mismo modo, la relación molar entre grupo epóxido del éster que contiene hidroxitiol y grupo tiol se calculó utilizando las áreas de pico ^{13}C RMN.

ES 2 356 165 T3

El número medio de grupo epóxido por molécula de éster insaturado epoxidado puede determinarse utilizando procedimientos similares utilizando el átomo de carbono del grupo carbonilo o las áreas de pico ^{13}C RMN de átomos de carbono del grupo éster C-O junto con el área de pico ^{13}C RMN del grupo epóxido. El aceite de soja epoxidado del ^1H RMN de la muestra y un éster que contiene tiol producidos a partir de aceite de soja epoxidado 1 se proporcionan en la Figura 2.

La técnica RMN para analizar el éster insaturado epoxidado y el éster que contiene tiol producidos a partir de un éster insaturado epoxidado (un éster que contiene hidroxitiol) se ha ilustrado utilizando ^1H RMN en aceite de soja epoxidado el éster que contiene tiol producido a partir de aceite de soja epoxidado. Sin embargo, un experto en la materia puede adaptar y aplicar la técnica ^1H RMN o ^{13}C RMN para analizar los ésteres insaturados epoxidados y el éster que contiene tiol producidos a partir del éster insaturado epoxidado descrito en la presente.

Análisis de ésteres insaturados, ésteres insaturados epoxidados, ésteres que contienen tiol y ésteres que contienen hidroxitiol por metanolisis

Muchas propiedades de los ésteres insaturados, ésteres insaturados epoxidados, ésteres que contienen tiol, y éster que contiene hidroxitiol fueron determinados y/o pueden determinarse convirtiendo las moléculas complejas de éster en sus polioles y ésteres de metilo de ácido carboxílico componentes. Los ésteres convertidos son a continuación analizados por cromatografía de gases (GC) y/o cromatografía de gases/espectrometría de masas (GCMS) para determinar la composición de las cadenas laterales del éster complejas. Las propiedades que se determinan o pueden determinarse por la metanolisis seguida de GC o GC/MS de los ésteres de metilo de ácido carboxílico incluyen el número de cadena lateral que contiene grupos tiol, el porcentaje de azufre del grupo tiol, el número de (o número medio) de dobles enlaces por molécula de éster, la distribución del peso molecular (o peso molecular medio) de las cadenas laterales del éster, el número de (o número medio de) grupos epóxido por molécula de éster, la relación molar entre sulfuro cíclico y grupo tiol, la relación molar entre doble enlace carbono-carbono y grupo tiol, y la relación molar entre grupo epóxido y grupo tiol, entre otros.

Dependiendo del material que se someta al procedimiento de metanolisis, hay dos procedimientos de metanolisis que se practicaron en el éster insaturado, los ésteres epoxidados, el éster que contiene tiol, y los ésteres que contienen hidroxitiol descritos dentro de la sección experimental.

Los ésteres insaturados y el éster que contiene tiol producidos a partir de éster insaturado fueron sometidos a un procedimiento de metanolisis basado en cloruro de hidrógeno. En el procedimiento de metanolisis por cloruro de hidrógeno, una muestra de 50 a 100 mg de éster que contiene tiol se pone en contacto con 3 mL de HCl metanólico 3 N y se hace reaccionar durante 2 horas a 50°C . A continuación se deja que la solución enfríe y se neutralice con una solución de bicarbonato de sodio diluido. A continuación se extraen los componentes orgánicos de la solución con éter etílico y se analizan por GC y/o GC/MS. Los detalles adicionales para el procedimiento de metanolisis del cloruro de hidrógeno metanólico pueden encontrarse en la hoja de especificaciones del producto para el HCl metanólico, 0,5 N y 3 N como es suministrado por Supelco.

Los ésteres insaturados epoxidados y los ésteres que contienen hidroxitiol producidos a partir de ésteres insaturados epoxidados fueron sometidos a un procedimiento de metanolisis basado en el metóxido de sodio. El procedimiento de metanolisis con metóxido de sodio se basaba en el procedimiento divulgado en la patente US 3.991.089. En el procedimiento de metanolisis con metóxido de sodio, aproximadamente 1 g del éster fue colocado en un vial de 50 mL con 5,0 mL de metóxido de sodio al 25% en metanol, y 10 mL de metanol. La mezcla fue agitada durante aproximadamente 1 hora a temperatura ambiente, tiempo durante el cual la solución se convirtió en una fase. A continuación se vertió la mezcla en 25 mL de agua destilada. Se añadió éter etílico, 25 mL, a la solución y se acidificó la mezcla con HCL 0,5 N a un pH de aproximadamente 5. Se separó la capa orgánica de la capa acuosa utilizando un embudo de decantación. La capa orgánica fue lavada de manera sucesiva con agua destilada (15 mL) y solución hipersalina (15 mL) y a continuación secada sobre sulfato de magnesio. El sulfato de magnesio se separó de la solución orgánica por filtración y el disolvente se eliminó por evaporación rotatoria.

Los productos de los ésteres metanolizados de cualquier procedimiento de metanolisis fueron a continuación sometidos a análisis GC y o GC/MS. A continuación se proporcionan dos columnas GC y/o GC/MS potenciales y las condiciones de análisis:

ES 2 356 165 T3

TABLA 8

Productos de la Metanolisis - Condiciones de Análisis GC o GC/MS 1

5

Columna de Análisis

columna GC HP-5 de 30m x 0,32 mm id x 0,25 µm de espesor de película

10

Condiciones de Análisis GC:

15	Temperatura de Horno Inicial	60°C
	Tiempo Inicial	5 minutos
	Velocidad de Rampa de la	8°C/minuto
	Temperatura del Horno	
20	Temperatura Final del Horno	260°C
	Tiempo Final	20 minutos
25	Temperatura del Inyector	250°C
	Temperatura del Detector	300°C
	Flujo de Helio en la Columna	1mL/minuto

30

35

TABLA 9

Productos de la Metanolisis - Condiciones de Análisis GC o GC/MS 2

40

Columna de Análisis

DB de 30m x 0,25 mm id x 0,25 µm de espesor de película

45

Condiciones de Análisis GC:

	Temperatura de Horno Inicial	100°C
	Tiempo Inicial	10 minutos
	Velocidad de Rampa de la	5°C/minuto
50	Temperatura del Horno	270°C
	Temperatura Final del Horno	10 minutos
55	Tiempo Final	250°C
	Temperatura del Inyector	300°C
60	Temperatura del Detector	2 mL/minuto
	Flujo de Helio en la Columna	

65

ES 2 356 165 T3

La tabla 10 proporciona las asignaciones de picos de traza de GC/MS para una traza de GC/MS de un aceite de soja sometido al procedimiento de metanolisis y analizado por GC/MS utilizando una columna GC HP-5 de 30 m x 0,32 mm id x 0,25 μ m de espesor de película.

5

TABLA 10

Datos GC/MS para la Metanolisis del Aceite de Soja

Tiempo de Retención GC	Asignación del Ácido Carboxílico del Éster de Metilo
21,58	Metil hexadecanoato
23,66	Metil (C18 monoen)onato
23,74	Metil (C18 monoen)onato
23,96	Metil octadenacanoato

10

15

20

25

La Figura 3 proporciona una traza de GC/MS de un aceite de soja mercaptanizado sometido al procedimiento de metanolisis y analizado por GC/MS utilizando una columna GC HP-5 de 30 m x 0,32 mm id x 0,25 μ m de espesor de película. La Tabla 11 proporciona las asignaciones de picos de traza de GC/MS

30

TABLA 11

Datos GC/MS para la Metanolisis de un Éster que contiene Tiol Producido a partir de Aceite de Soja

Tiempo de retención GC	Asignación del Ácido Carboxílico de Éster de Metilo
21,58	Metil hexadecanoato
23,66	Metil (C18 monoen)onato
23,74	Metil (C18 monoen)onato
23,96	Metil octadecanoato
26,46	Metil (C18 Monoeno monomercaptan)onato
26,59	Metil (C18 Monoeno monomercaptan)onato
26,66	Metil (C18 Monoeno monomercaptan)onato
26,80	Metil (C18 monomercaptan)onato
27,31	Metil (C18 sulfuro cíclico)onato

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 356 165 T3

5	27,44	Metil (C18 sulfuro cíclico)oato
	29,04	Metil (C18 dimercaptan)oato
	29,15	Metil (C18 dimercaptan)oato
10	29,37	Metil (C18 monoeno dimercaptan)oato
	29,46	Metil (C18 monoeno dimercaptan)oato
15	30,50	Metil (C18 di (sulfuro cíclico)oato
20	Los picos en 29,37 ó 29,46 podrían contener también isómeros de Metil(C18 sulfuro cíclico monomercaptan)oato como parte de esos picos	

25 La Figura 4 proporciona un traza de GC/MS de aceite de soja epoxidado sometido al procedimiento de metanolisis y analizado por GC/MS utilizando una columna GC HP-5 de 30 m x 0,32 mm id x 0,25 μ m de espesor de película. La Tabla 12 proporciona las asignaciones de picos de traza de CG/MS.

30
35
40
45
50
55
60
65

TABLA 12
Datos CG/MS para la Metanolisis del Aceite de Soja Epoxidado

Tiempo de Retención GC	Asignación del Ácido Carboxílico de Éster de Metilo
16,09	Metil hexadecanoato
17,68	Metil octadecanoato
18,94	Metil (C18 monoepoxid)oato
19,94	Metil (C18 diepoxid)oato
20,14	Metil (C18 diepoxid)oato
21 - 21,5	Metil (C18 triepoxid)oato

La Figura 5 proporciona un traza de GC/MS de un aceite de soja epoxidado puesto en contacto con sulfuro de hidrógeno (un éster que contiene hidroxitiol) sometido al procedimiento de metanolisis y analizado por GC/MS utilizando una columna GC HP-5 de 30 m x 0,32 mm id x 0,25 μ m de espesor de película. La Tabla 13 proporciona las asignaciones de picos de traza de CG/MS.

ES 2 356 165 T3

TABLA 13

Datos GC/MS para la Metanolisis un Éster que contiene Hidoxitiol producido a partir de Aceite de Soja Epoxidado

5	Tiempo de Retención GC	Asignación del Ácido Carboxílico de Éster de Metilo
10	16,09	Metil hexadecanoato
	17,68	Metil octadecanoato
15	18,94	Metil (C18 monoepóxido)ato
	19,94	Metil (C18 diepóxido)ato
	20,14	Metil (C18 diepóxido)ato
20	20,75	Metil (C18 monohidroxi monotiol)ato
25	21 - 21,5	Metil (C18 triepóxido)ato
	22,82	Metil (C18 dihidroxi ditiol)ato
	22,90	Metil (C18 monoepóxido monohidroxi monotiol)ato
30	27 - 27,5	Mezcla no identificada de ésteres de metilo C 18 que contienen azufre
35		

El procedimiento de metanolisis y el procedimiento GC/MS se han ilustrado utilizando aceite de soja, aceite de soja epoxidado, y los productos que contienen tiol derivados del aceite de soja y del aceite de soja epoxidado. Sin embargo, un experto en la materia puede adaptar fácilmente los procedimientos para el análisis de otros ésteres insaturados, éster insaturado epoxidado, y los productos que contienen tiol derivados de los ésteres insaturados y los ésteres insaturados epoxidados como se describe en el presente documento.

Análisis de los Politiuretanos

El politiuretano producido a partir de ésteres que contienen tioles, los ésteres que contienen hidroxitiol y el éster que contiene tiol reticulado se analizaron utilizando el ASTM E1545-95A y E228-95 para proporcionar las temperaturas de transición de vidrio y los coeficientes de expansión térmica. La dureza Shore de los politiuretanos se determinó utilizando el ASTM D2240-02A. El politiuretano también fue sometido a un análisis subjetivo clasificando los politiuretanos como duro, flexible, gomoso, rígido, resistente, quebradizo y otras características.

Aplicaciones

Además de los usos relacionados con los fertilizantes descritos en la presente, las formas de realización de la presente invención son útiles en otras numerosas aplicaciones. Por ejemplo, las formas de realización de la invención son útiles en varias aplicaciones de polímeros que incluyen, pero no se limitan a, politiuretanos, espumas, adhesivos, agentes de endurecimiento epoxi, patrones de poliácridatos y polimetacrilato para pinturas y resinas de poliéster, polímeros ligantes para tinta de impresión, reticuladores de resinas alquídicas, patrón de pintura basado en azufre, polímeros curados por radiación, productos químicos para minería y perforación, agentes de transferencia de cadena de especialidad, modificadores de caucho, y similares. Dado que los materiales de la materia prima son económicos y están disponibles fácilmente, se cree que las formas de realización de la presente serían útiles en este y otro tipo de aplicaciones.

La invención se ha descrito con respecto a determinadas formas de realización preferentes. Sin embargo, como las variaciones obvias sobre las mismas se pondrán de manifiesto para los expertos en la materia, la invención no debe limitarse a las mismas.

ES 2 356 165 T3

TABLA 4

	Ejemplo					
Ingrediente	#1	#2	#3	#4	#5	#6
B1 (g)	14,16	11,04	8,19	13,38	13,38	11,91
D1 (g)	-	-	1,35	1,5		-
D2 (g)	-	-	-	-	1,5	1,35
E (g)	2,73	2,13	4,59	2,58	2,58	2,28
F1 (g)	0,15	0,09	-	0,15	0,15	0,12
C1 (b)	9,96	7,74	9,87	9,39	9,39	8,34
Recubrimiento total (g)	27,00	31,00	24,00	27,00	27,00	24,00
Recubrimiento superior D1 (g)	-	6,00	3,00	-	-	3,00
Cubierta total (%)	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7

TABLA 5

	Ejemplo			
Ingrediente	#7	#8	#9	#10
B3 (g)	15,12	12,45	-	-
B4 (g)	-	-	11,01	11,01
D1 (g)	6,00	6,00	6,00	-
E (g)	0	1,68	2,13	2,13
F1 (g)	0,09	0,06	0,12	0,12
C1 (b)	5,79	6,81	7,74	7,74
Recubrimiento total (g)	27,00	27,00	27,00	21,00
Recubrimiento superior D1 (g)	-	-	-	6,00
Cubierta total (%)	2,7	2,7	2,7	2,7

ES 2 356 165 T3

TABLA 6

	Ejemplo			
Ingrediente	#11	#12	#13	#14
B2 (g)	9,33	13,86	11,34	6,09
B1 (g)	-	-	-	3,18
D1 (g)	1,35	1,35	6,00	6,00
E (g)	2,28	-	-	2,67
F1 (g)	-	-	-	-
C1 (b)	11,04	11,79	9,66	9,06
Recubrimiento total (g)	24,00	27,00	27,00	27,00
Recubrimiento superior D1 (g)	3,00	-	-	-
Cubierta total (%)	2,7	2,7	2,7	2,7

TABLA 7

	Ejemplo		
Ingrediente	#15	#16	#17
B2 (g)	14,37	13,89	14,37
D1 (g)	4,95	4,8	-
D2 (g)	-	-	1,95
F2 (g)	0,12	0,12	0,12
C1 (g)	-	0,90	-
C2 (b)	7,56	7,29	7,56
Recubrimiento total (g)	27,00	27,00	24,00
Recubrimiento superior D1 (g)	-	-	3,00
Cubierta total (%)	2,7	2,7	2,7

ES 2 356 165 T3

REIVINDICACIONES

1. Una composición de tioéster que comprende moléculas de tioéster derivadas de un aceite de origen natural, las moléculas de tioéster teniendo un promedio de al menos 1,5 grupos éster por molécula de tioéster, teniendo un promedio de al menos 1,5 grupos tiol por molécula de tioéster, y teniendo una relación molar entre sulfuros cíclicos y grupos tiol inferior a 1,5.
2. La composición de tioéster de la reivindicación 1, en la que las moléculas de tioéster tienen una relación molar entre sulfuros cíclicos y grupos tiol que oscila entre 0 y 1,0, o una relación molar entre dobles enlaces carbono-carbono y grupos tiol inferior a 1,5, o un promedio superior al 2 por ciento en peso de azufre de tiol, en particular un promedio que oscila entre el 8 y el 10 por ciento en peso de azufre de tiol.
3. La composición de tioéster de la reivindicación 1 ó 2, en la que las moléculas de tioéster tienen un promedio que oscila entre 1,5 y 9 grupos tiol por molécula de tioéster, o en la que más del 40 por ciento de cadenas laterales totales de la molécula de tioéster contienen azufre, o en la que las moléculas de tioéster tienen un promedio inferior al 30 por ciento en moles, en particular inferior al 10 por ciento en moles, cada azufre total presente como sulfuros cíclicos.
4. Un proceso para producir una composición de tioéster que comprende las etapas de:
- poner en contacto sulfuro de hidrógeno y un aceite de origen natural insaturado que comprende ésteres insaturados con un promedio de al menos 1,5 grupos éster por molécula de éster insaturado y con un promedio de al menos 1,5 de dobles enlaces carbono-carbono por molécula de éster insaturado; y
 - hacer reaccionar el sulfuro de hidrógeno y los ésteres insaturados para formar una composición de tioéster que comprende moléculas de tioéster con una relación molar entre sulfuros cíclicos y grupos tiol inferior a 1,5.
5. Un proceso para producir una composición de tioéster que comprende las etapas de:
- poner en contacto sulfuro de hidrógeno y un aceite de origen natural insaturado que comprende ésteres insaturados con un promedio de al menos 1,5 grupos éster por molécula de éster insaturado y con un promedio de al menos 1,5 de dobles enlaces carbono-carbono por molécula de éster insaturado; y
 - hacer reaccionar el sulfuro de hidrógeno y los ésteres insaturados en sustancial ausencia de disolvente para formar la composición de tioéster que comprende moléculas de tioéster.
6. El proceso de la reivindicación 4 ó 5, en el que el aceite de origen natural insaturado comprende aceite de ricino, o aceite de soja.
7. El proceso de la reivindicación 4, en el que la etapa de hacer reaccionar el sulfuro de hidrógeno y los ésteres insaturados ocurre en presencia de un disolvente, o en sustancial ausencia de disolvente, o en el que las moléculas de tioéster tienen una relación molar entre el sulfuro de hidrógeno y los dobles enlaces carbono-carbono superior a 2, o en el que el proceso es un proceso continuo y la reacción del sulfuro de hidrógeno y los ésteres insaturados se lleva a cabo en ausencia de disolvente, a una temperatura superior a -20°C, y se inicia mediante radiación UV.
8. El proceso de la reivindicación 4 ó 5, en el que la etapa de hacer reaccionar el sulfuro de hidrógeno y los ésteres insaturados se cataliza por un catalizador heterogéneo o un catalizador homogéneo, o se inicia por un iniciador de radicales libres o radiación UV, o se produce a una temperatura superior a -20°C.
9. El proceso de la reivindicación 4 ó 5, en la que las moléculas de tioéster tienen un promedio superior al 5 por ciento en peso de azufre de tiol, o en la que más del 40 por ciento de las cadenas laterales totales de la molécula de tioéster contienen azufre.
10. El proceso de la reivindicación 5, en el que las moléculas de tioéster tienen una relación molar entre sulfuros cíclicos y grupos tiol inferior a 1,5, o una relación molar entre sulfuro de hidrógeno y dobles enlaces carbono-carbono superior a 1.
11. Una composición de hidroxitioéster que comprende moléculas de hidroxitioéster derivadas de aceites de origen natural epoxidados, las moléculas de hidroxitioéster teniendo un promedio de al menos 1 grupo éster por molécula de hidroxitioéster, tendiendo un promedio de al menos 1 grupo α -hidroxitiol por molécula de hidroxitioéster, y un promedio de al menos un 5 por ciento en peso de azufre de tiol por molécula de hidroxitioéster.
12. La composición de la reivindicación 11, en la que las moléculas de hidroxitioéster tienen un promedio que oscila entre 1,5 y 9 grupos α -hidroxitiol por molécula de hidroxitioéster, o en la que las moléculas de hidroxitioéster tienen un promedio que oscila entre el 8 y el 10 por ciento en peso de azufre de tiol.

ES 2 356 165 T3

13. La composición de la reivindicación 11 ó 12, en la que las moléculas de hidroxitioéster tienen una relación molar entre grupos epóxido y grupos α -hidroxitiol inferior a 2, o en el que más del 40 por ciento de las cadenas laterales totales de la molécula de hidroxitioéster contienen azufre, o en la que la composición está sustancialmente libre de grupos epóxido.

14. Una composición de hidroxitioéster que comprende moléculas de hidroxitioéster derivadas de un aceite de origen natural, las moléculas de hidroxitioéster teniendo un promedio de al menos 1 grupo éster por molécula de hidroxitioéster, teniendo un promedio de al menos 1 grupo tiol por molécula de hidroxitioéster, teniendo un promedio de al menos 1 grupo alcohol por molécula de hidroxitioéster, y un promedio de al menos un 5 por ciento en peso de azufre de tiol por molécula de hidroxitioéster.

15. La composición de la reivindicación 14, en la que las moléculas de hidroxitioéster tienen un promedio que oscila entre 1,5 y 9 grupos tiol por molécula de hidroxitioéster, o un promedio que oscila entre 1,5 y 9 grupos alcohol por molécula de hidroxitioéster, o un promedio que oscila entre el 8 y el 10 por ciento en peso de azufre de tiol.

16. La composición de la reivindicación 14 ó 15, en la que las moléculas de hidroxitioéster tienen una relación molar entre grupos epóxido y grupos tiol inferior a 2, o en la que más del 40 por ciento de las cadenas laterales totales de la molécula de hidroxitioéster contienen azufre, o en la que la composición está sustancialmente libre de grupos epóxido.

17. Un proceso para preparar una composición de hidroxitioéster, que comprende las etapas de:

a) poner en contacto sulfuro de hidrógeno y un aceite de origen natural epoxidado que comprende ésteres insaturados epoxidados con un promedio de al menos 1 grupo éster por molécula de éster insaturado epoxidado y con un promedio de al menos 1 grupo epóxido por molécula de éster insaturado epoxidado, y

b) hacer reaccionar el sulfuro de hidrógeno y los ésteres insaturados epoxidados para formar la composición de hidroxitioéster, en la que la composición de hidroxitioéster comprende moléculas de hidroxitioéster con un promedio de al menos un 5 por ciento en peso de azufre de tiol por molécula de hidroxitioéster.

18. El proceso de la reivindicación 17, en el que el aceite de origen natural epoxidado comprende un aceite de soja epoxidado, o en el que una relación molar entre el sulfuro de hidrógeno y los grupos epóxido en los ésteres insaturados epoxidados es superior a 1, o en el que hacer reaccionar el sulfuro de hidrógeno y los ésteres insaturados epoxidados se lleva a cabo en presencia de un catalizador.

19. El proceso de la reivindicación 17, en el que la composición de hidroxitioéster comprende moléculas de hidroxitioéster con más del 40 por ciento de las cadenas laterales totales de la molécula de hidroxitioéster contienen azufre, o en el que la composición de hidroxitioéster comprende moléculas de hidroxitioéster con un promedio que oscila entre el 8 y el 10 por ciento en peso de azufre de tiol.

20. Una composición de tioéster reticulado que comprende una composición de tioéster según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 o una composición de hidroxitioéster según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, en la que la composición de tioéster reticulado comprende oligómeros de tioéster con al menos dos monómeros de tioéster unidos por una unión polisulfuro con una estructura $-S_Q-$, en la que Q es superior a 1.

21. La composición de tioéster reticulado de la reivindicación 20, en la que los oligómeros de tioéster tienen al menos tres monómeros de tioéster unidos por uniones polisulfuro, en particular de 3 a 20 monómeros de tioéster unidos por uniones polisulfuro.

22. La composición de tioéster reticulado de la reivindicación 20 ó 21, en la que la composición de tioéster reticulado comprende monómeros de tioéster y oligómeros de tioéster; en particular en la que los monómeros de tioéster y los oligómeros de tioéster tienen un contenido de azufre de tiol total entre el 0,5 y el 8 por ciento en peso, o un contenido de azufre total que oscila entre el 8 y el 15 por ciento en peso, o en la que los monómeros de tioéster y los oligómeros de tioéster combinados tienen un peso molecular medio superior a 2.000, en particular de 2.000 a 20.000.

23. Una composición de tioéster reticulado producida mediante el proceso que comprende las etapas de:

a) poner en contacto una composición de tioéster como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 u 11 a 16 con un agente oxidante; y

b) hacer reaccionar el tioéster y el agente oxidante para formar oligómeros de tioéster con al menos dos monómeros de tioéster unidos por una unión polisulfuro con de una estructura $-S_Q-$, en la que Q es superior a 1.

ES 2 356 165 T3

24. Un proceso para producir una composición de tioéster reticulado que comprende:

a) poner en contacto una composición de tioéster como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 u 11 a 16 con un agente oxidante; y

b) hacer reaccionar el tioéster y el agente oxidante para formar oligómeros de tioéster con al menos dos monómeros de tioéster unidos por una unión polisulfuro con una estructura $-S_Q-$, en la que Q es superior a 1.

25. El proceso de la reivindicación 24, en el que el agente oxidante es azufre elemental, oxígeno, o peróxido de hidrógeno, en particular azufre elemental, preferentemente en el que la reacción del tioéster y el azufre elemental se cataliza, en particular en el que el catalizador es una amina.

26. El proceso de la reivindicación 24, en el que el tioéster es un hidroxitioéster, o en el que una relación en peso entre azufre elemental y azufre de tiol en las moléculas de tioéster oscila entre 0,5 y 32, o en el que la etapa de hacer reaccionar el tioéster y el agente oxidante se lleva a cabo a una temperatura que oscila entre 25°C y 150°C, o en el que el sulfuro de hidrógeno residual se separa de la composición de tioéster reticulado producida.

27. Un material fertilizante de liberación controlada que comprende un nutriente para plantas particulado rodeado por un recubrimiento que es el producto de reacción de una mezcla que comprende: (i) un primer componente seleccionado de entre un isocianato y/o una resina de epoxi, y (ii) un primer compuesto que contiene hidrógeno activo seleccionado de entre el grupo que consiste en una composición de tioéster, una composición de hidroxitioéster, una composición de tioéster reticulado y mezclas de las mismas.

28. El material fertilizante de liberación controlada definido en la reivindicación 27, en el que el primer compuesto que contiene hidrógeno activo comprende una composición de tioéster como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

29. El material fertilizante de liberación controlada definido en la reivindicación 27, en el que el primer compuesto que contiene hidrógeno activo comprende una composición de hidroxitioéster como se define en cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13.

30. El material fertilizante de liberación controlada definido en la reivindicación 27, en el que el primer compuesto que contiene hidrógeno activo comprende una composición de hidroxitioéster como se define en cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16.

31. El material fertilizante de liberación controlada definido en la reivindicación 27, en el que el primer compuesto que contiene hidrógeno activo comprende una composición de tioéster reticulado como se define en cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22.

32. El material fertilizante de liberación controlada definido en cualquiera de las reivindicaciones 27 a 31, en el que la mezcla comprende adicionalmente un segundo compuesto que contiene hidrógeno activo diferente del primer compuesto que contiene hidrógeno activo.

33. El material fertilizante de liberación controlada definido en la reivindicación 32, en el que el segundo compuesto que contiene hidrógeno activo comprende un polioliol, en particular en el que el polioliol comprende desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 12 restos hidroxilo, o en el que el peso equivalente del polioliol es 29-400, o en el que el polioliol se selecciona de entre el grupo que consiste en polihidrocarburos terminados en hidroxilo, triglicéridos de ácidos grasos, poliésteres terminados en hidroxilo, poliésteres terminados en hidroximetilo, perfluorometilenos terminados en hidroximetilo, glicoles de polialquilenéter, glicoles de polialquilen arilen éter y trioles de polialquilenéter, o en el que el polioliol se selecciona de entre el grupo que consiste en polietilenglicoles, poliéster de etilenglicol y ácido adípico, poli(butilenglicol), poli(propilenglicol), y polibutadieno terminado en hidroxilo, o en el que el polioliol es un polioliol de poliéter.

34. El material fertilizante de liberación controlada definido en cualquiera de las reivindicaciones 27 a 33, en el que el isocianato se selecciona de entre el grupo que consiste en diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de 1,4-butileno, diisocianato de furfurilideno, diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilpropano, diisocianato de 4,4'-difenil-3,3'-dimetil metano, diisocianato de 1,5-naftaleno, 1-metil-2,4-diisocianato-5-clorobenceno, 2,4-diisocianato-s-triazina, 1-metil-2,4-diisocianato ciclohexano, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de m-fenileno, diisocianato de 1,4-naftaleno, diisocianato de dianisidina, diisocianato de bitolueno, diisocianato de 1,4-xilileno, diisocianato de 1,3-xilileno, bis-(4-isocianatofenil) metano, bis-(3-metil-4-isocianatofenil)metano, poliisocianatos de polimetileno polifenilo y mezclas de los mismos, o en el que el isocianato se selecciona de entre el grupo que consiste en bis-(4-isocianatociclohexil)-metano, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona, .alfa.,.alfa.,.alfa.'.,.alfa.'-tetrametil-1,3-y/o -1,4-xilileno diisocianato, 2,4- y/o 2,6-toluileno diisocianato, y 2,4- y/o 4,4'-difenilmetano diisocianato, o en el que el compuesto de isocianato se selecciona de entre el grupo que consiste en diisocianato de isoforona, diisocianato de 2,4-toluileno y mezclas de 2,4- y 2,6-toluileno diisocianato, o en el que el compuesto de isocianato puede ser 4,4'-metilenobis(fenil) diisocianato (MDI), 4,4'-metilenobis(ciclohexil)diisocianato (MDI hidrogenado), tolileno 2,4-diisocianato (TDI), 1,6-diisocianato hexano (HDI), y Luprinato™ M20S.

ES 2 356 165 T3

35. El material fertilizante de liberación controlada definido en cualquiera de las reivindicaciones 27 a 34, en el que el nutriente para plantas comprende urea, o un compuesto soluble en agua, en particular en el que el compuesto soluble en agua comprende un compuesto que contiene al menos un miembro seleccionado de entre el grupo que consiste en nitrógeno, fósforo, potasio, azufre y mezclas de los mismos.
- 5 36. El material fertilizante de liberación controlada definido en cualquiera de las reivindicaciones 27 a 34, en el que el primer compuesto que contiene hidrógeno activo se deriva de un aceite vegetal, o del aceite de soja.
- 10 37. El material fertilizante de liberación controlada definido en cualquiera de reivindicaciones 27 a 36, en el que la mezcla comprende adicionalmente un aditivo orgánico, o una cera orgánica, en particular en el que la cera orgánica es una cera de alfa olefina sintética, o en el que la cera orgánica es una cera microcristalina.
- 15 38. El material fertilizante de liberación controlada definido en cualquiera de las reivindicaciones 27 a 37, en el que el primer componente es un isocianato.
- 20 39. El material fertilizante de liberación controlada definido en cualquiera de las reivindicaciones 27 a 37, en el que el primer componente es una resina epoxi.
- 25 40. El material fertilizante de liberación controlada definido en cualquiera de las reivindicaciones 27 a 39, en el que el recubrimiento está rodeado por una capa de recubrimiento superior, en particular en el que la capa de recubrimiento superior comprende una cera.
- 30 41. Un material fertilizante de liberación controlada que comprende un nutriente para plantas particulado rodeado por un recubrimiento que es el producto de reacción de una mezcla que comprende: (i) un isocianato y/o una resina epoxi; y (ii) un aceite vegetal que contiene azufre o un aceite de soja que contienen azufre, en particular en el que la mezcla comprende adicionalmente un aditivo orgánico.
- 35 42. Un proceso para producir el material fertilizante de liberación controlada definido en cualquiera de las reivindicaciones 27 a 41, comprendiendo el proceso las etapas de:
- 40 (i) proporcionar una cantidad de nutriente para plantas particulado;
- (ii) agitar el nutriente para plantas particulado tal que se mantenga un mezclado suave del mismo;
- 45 (iii) añadir al nutriente para plantas particulado agitado el primer compuesto que contiene hidrógeno activo que comprende la composición de tioéster como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, la composición de hidroxitioéster como se define en cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, o la composición de tioéster reticulado como se define en cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22;
- 50 (iv) añadir al nutriente para plantas particulado agitado un isocianato o un componente de resina epoxi, en una cantidad tal que la relación entre grupos isocianato o grupos oxirano en el componente de resina epoxi e hidrógenos activos sea de 0,8:1 a 2,0:1, preferentemente de 0,9:1 a 1,5:1 y lo más preferentemente de 0,95 a 1,3:1;
- (v) permitir que el isocianato o la resina epoxi y el primer compuesto que contiene hidrógeno activo reaccionen, formando así un recubrimiento de politiouretano solidificado o un recubrimiento de polímero epoxi solidificado en la superficie del nutriente para plantas particulado; y
- (vi) enfriar el nutriente para plantas particulado recubierto hasta aproximadamente o ligeramente por encima de la temperatura ambiente, con una agitación continua y suave.
- 55 43. El proceso definido en la reivindicación 42, en el que el nutriente para plantas particulado se agita durante las etapas iii y iv, o en el que las etapas iii y iv se llevan a cabo a una temperatura en el intervalo de entre 20°C y 30°C, o en el intervalo de entre 50°C y 100°C, preferentemente en el intervalo de entre 60°C y 80°C.
- 60 44. El proceso definido en la reivindicación 42 ó 43, en la que las etapas iii y iv comprenden poner en contacto el nutriente para plantas particulado con una primera corriente que comprende el primer compuesto que contiene hidrógeno activo y una segunda corriente que comprende el isocianato, la primera corriente y la segunda corriente siendo independientes entre sí, en particular en el que las etapas iii y iv comprenden poner en contacto el nutriente para plantas particulado simultáneamente con la primera corriente y la segunda corriente, o secuencialmente con la primera corriente y la segunda corriente, o con la primera corriente seguida por la segunda corriente.
- 65 45. El proceso definido en la reivindicación 44, en el que las etapas iii y iv comprenden adicionalmente poner en contacto el nutriente para plantas particulado con un aditivo orgánico como una corriente separada o mezclado con una o ambas de la primera corriente y la segunda corriente, o en el que una o ambas de la primera corriente y la segunda corriente comprenden un aditivo orgánico, o en el que las etapas iii y iv comprenden adicionalmente poner en contacto el nutriente para plantas particulado con un aditivo orgánico como una corriente separada antes de la primera corriente y/o después de la segunda corriente o simultáneamente.

ES 2 356 165 T3

46. El proceso definido en cualquiera de las reivindicaciones 42 a 45, que comprende la etapa adicional de aplicar un recubrimiento superior de cera al recubrimiento, o en el que las etapas iii y iv se repiten al menos dos veces para producir un material fertilizante de liberación controlada con una pluralidad de capas de recubrimiento.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

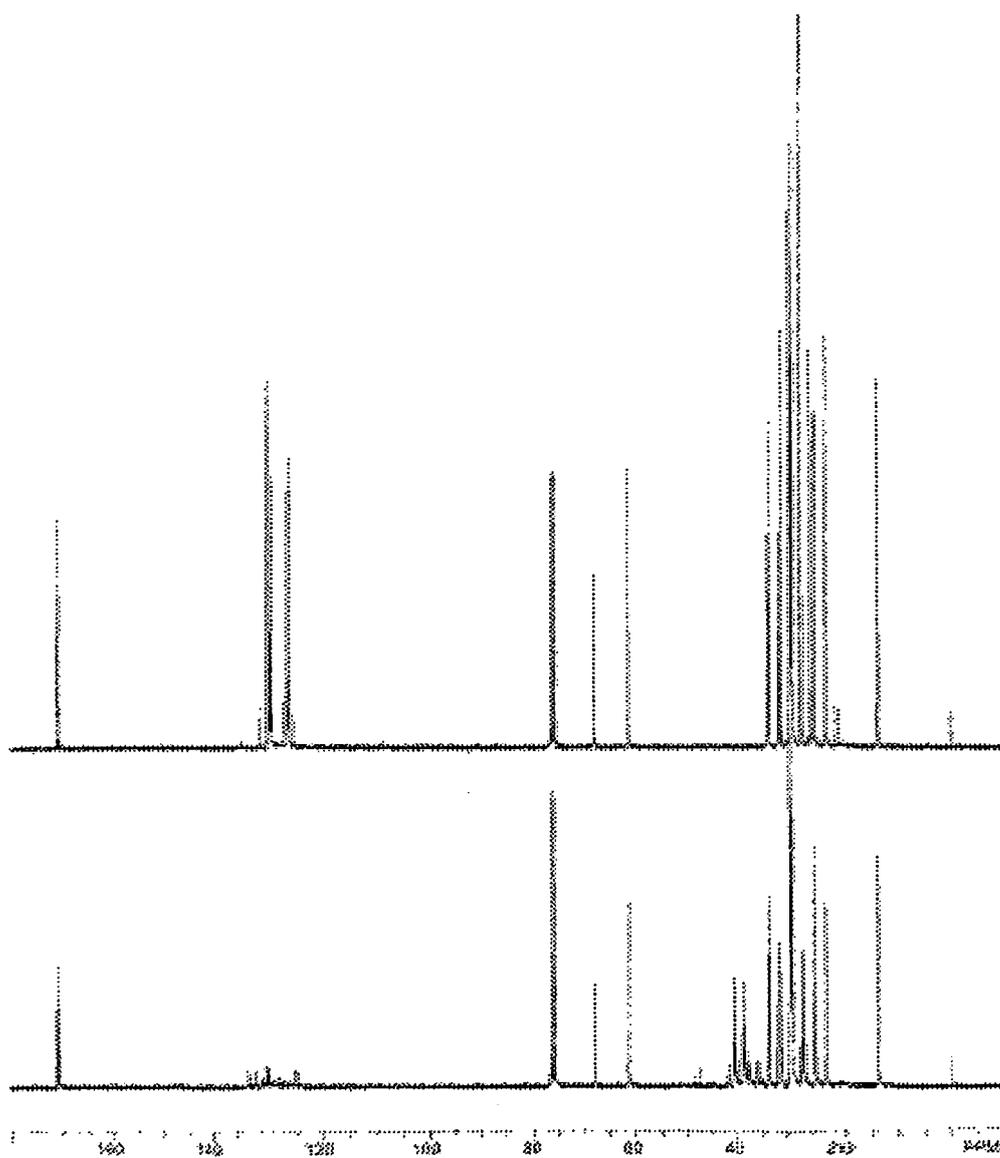
50

55

60

65

Figura 1
 ^{13}C RMNs de Aceite de Soja (superior)
y un Ester que Contiene Tiol Producido a partir de Aceite de Soja (Inferior)



ES 2 356 165 T3

Figura 2
¹H RMNs de Aceite de Soja Epoxidado (superior)
y un Ester que Contiene Tiol Producido a partir de Aceite de Soja Epoxidado (Inferior)

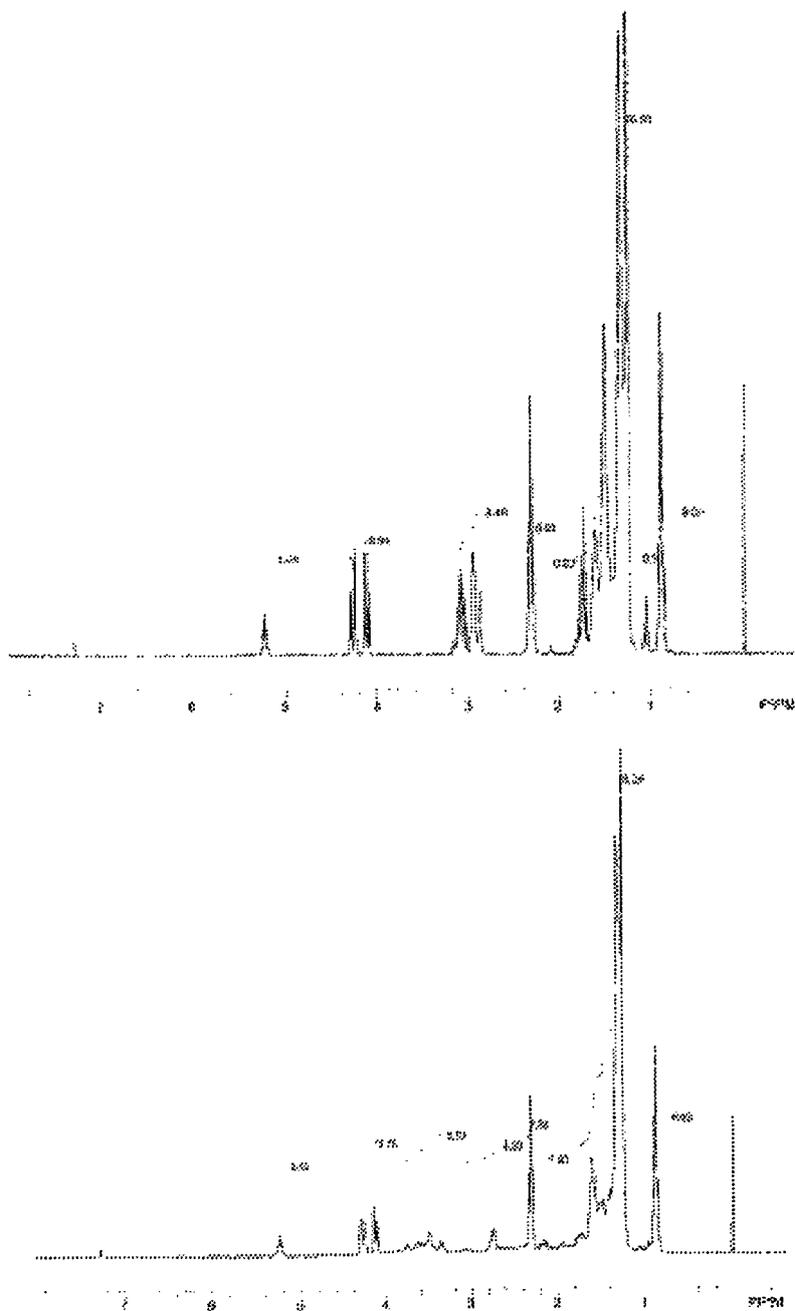


Figura 3 - Traza de GC/MS de Ester que Contiene Tiol
 Producido a partir de Aceite de Soja y Tratado por Metanolisis

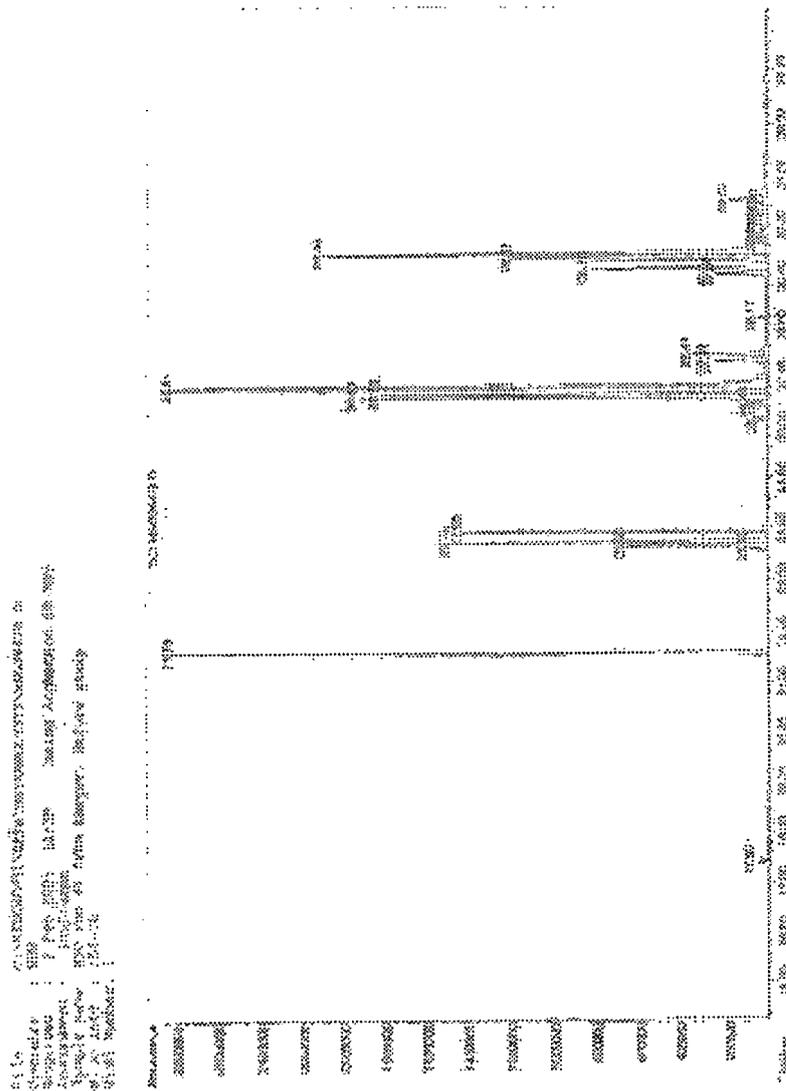
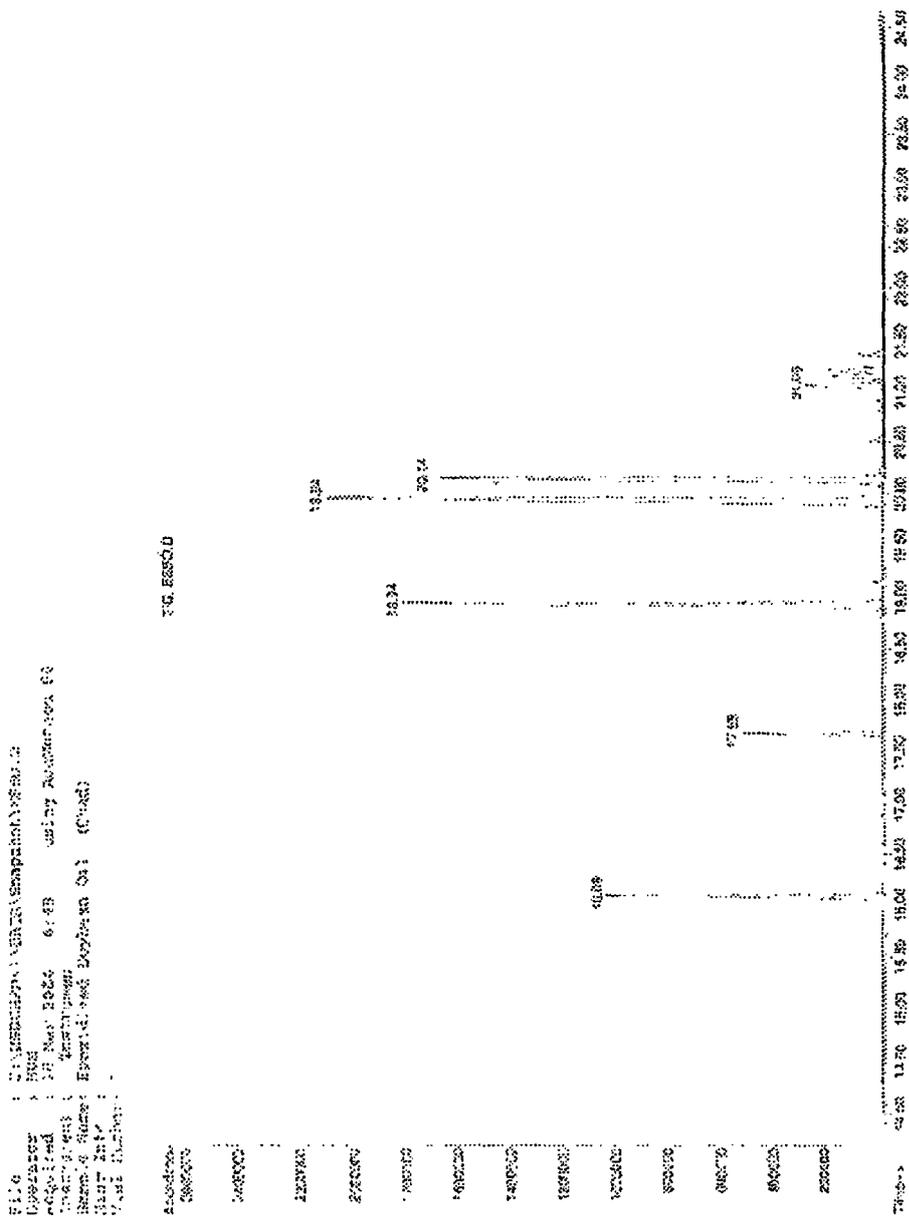


Figura 4 - Traza de GC/MS de Aceite de Soja Epoxidado Tratado por Metanolisis



ID Lab	Troester	Isocianato	Catalizador	Relación Equiv. de SH+OH/iso	Cantidad de Catalizador (g)	% en peso de Catalizador de Reactivos	Perfil de Curado	% de AZUFRE DE TIOL (Raman)	Dureza Shore	Temp de Transición del Vidrio (°C)	CTE 1 (ppm)	CTE 2 (ppm)	Comentarios
RC-029	CMSO	Lupranate M20S	Jeffol A-480	0,90	0,160	2,000	A	6,25	83A	30,83	117,36	201,24	resistente deslizando
RC-050	CMSO (lab)	Lupranate M20S	Jeffol A-480	0,90	0,160	2,000	A	7,97	55D	52,48	117,12	452,98	elastomero duro/resistente
RC-090	MHSO	Lupranate M20S	Jeffol A-480	0,96	0,004	0,050	A	8,60	80D	100,94	98,13	183,15	rigido
RC-091	MHSO	Lupranate M20S	DBTDL	0,96	0,008	0,100	B	8,60	83D	110/137,6	93,22		rigido muy resistente
RC-007	MHSO	TDI (80%)	BDMA	0,88	0,001	0,013	B	6,50	80D	114,66	112,65	129,39	
RC-033	CMSO	HMDI (90%)	Jeffol A-480	0,81	0,160	2,000	A	6,25	55A	19,36	27,08	216,22	resistente
RC-031	CMSO	TDI (80%)	DBTDL	0,81	0,064	0,800	B	6,25	75A	-37,33	226,23		resistente
RC-049	CMSO (lab)	Lupranate M20S	Jeffol A-480	1,00	0,160	2,000	A	7,97	43A	50,85	167,11	244,93	
RC-025	MSO	HMDI (90%)	DBTDL	0,92	0,064	0,800	B	5,31	50A	13,90	148,50	273,57	resistente
RC-026	MSO	HMDI (90%)	DBTDL	0,83	0,064	0,800	B	5,31	64A	31,18	155,96	273,71	resistente
RC-068	MHSO	HDI (98%)	Jeffol A-480	0,96	0,004	0,050	B	8,60	76D	73,35	118,34	209,05	resistente rigido
RC-089	MHSO	HDI (98%)	DBTDL	0,96	0,008	0,100	B	8,60	78D	76,67	107,74	453,26	resistente rigido
RC-086	MHSO	HMDI (90%)	Jeffol A-480	0,96	0,004	0,050	B	8,60	73D	62,80	102,31	230,51	rigido
RC-087	MHSO	HMDI (90%)	DBTDL	0,96	0,008	0,100	B	8,60	74D	62,86	109,13	241,97	rigido
RC-092	MHSO	HMDI (90%)	BDMA	1,09	0,001	0,013	C	9,10	77D	76,77	108,85	211,59	transparente rigido
RC-094	MHSO	IPDI (98%)	Jeffol A-480	1,09	0,004	0,050	A	9,10	78D	79,16	92,47	204,05	rigido
RC-095	MHSO	IPDI (98%)	BDMA	1,09	0,001	0,013	B	9,10	80D	102,92	89,47	197,99	rigido
RC-096	MHSO	IPDI (98%)	DBTDL	1,09	0,008	0,100	B	9,10	82D	96,05	96,41	196,47	rigido
RC-115	MHSO	IPDI (98%)	DBTDL	0,87	0,008	0,100	B	6,50	72D	79,19	111,34	233,73	rigido duro
RC-009	MHSO	Lupranate M20S	BDMA	0,87	0,001	0,013	B	6,50	82D	52,42	91,68	146,02	
RC-093	MHSO	Lupranate M20S	BDMA	1,09	0,001	0,013	B	9,10	82D	35,65	76,73	100,18	rigido muy duro
RC-003	MHSO	TDI (80%)	DBTDL	0,88	0,008	0,100	B	6,50	79D	53,99	95,51	164,04	
RC-085	MHSO	TDI (80%)	Jeffol A-480	1,07	0,004	0,050	A	8,60	80D	58,57	80,82	129,58	duro + lieso

FIG. 6A

ID Lab	Tioester	Isocianato	Catalizador	Relación Equiv. de SH+OH/iso	Cantidad de Catalizador (g)	% en peso de Catalizador de Reactivos	Perfil de Curado	% de AZUFRE DE TIOL (Raman)	Dureza Shore	Temp de Transición del Vidrio (°C)	CTE 1 (ppm)	CTE 2 (ppm)	Comentarios
RC-001	MSO (TBP/PP)	IPDI (98%)	Jeffol A-480	0.96	0.160	2.000	A	7.56	42A	14.28	146.03	222.05	
RC-041	MSO (TBP/PP)	Lupranate M20S	Jeffol A-481	0.86	0.160	2.000	A	7.56	47D	54.36	121.89	259.58	elastomero duro/resistente
RC-108	MSO lab	Lupranate M20S	DBTDL	0.79	0.064	0.800	B	7.25	48D	38.46	152.01	233.13	resistente
RC-063	MSO-lab TBP	TDI (80%)	Jeffol A-480	0.68	0.160	2.000	A	7.93	48D	54.66	271.27		resistente semirrigido
RC-034	CMO	HMDI (90%)	DBTDL	0.90	0.064	0.800	B	6.25	59A	18.16	99.19	256.05	resistente+flexible
RC-114	CMO	IPDI (98%)	DBTDL	0.81	0.064	0.800	B	6.25	66A	25.89	156.97	256.06	resistente flexible
RC-098	CMO	Lupranate M20S	BDMA	0.81	0.020	0.250	B	6.25	34D	47.27	146.92	226.64	resistente
RC-030	CMO	TDI (80%)	DBTDL	0.90	0.064	0.800	B	6.25	70A	14.46	134.54	229.86	resistente
RC-046	CMO	TDI (80%)	Jeffol A-480	1.00	0.160	2.000	A	7.97	76A	25.12	88.89	215.20	muy resistente
RC-028	CMO	TDI (80%)	Jeffol A-480	0.90	0.160	2.000	A	6.25	67A	16.73	124.66	225.64	resistente
RC-048	CMO (lab)	HMDI (90%)	Jeffol A-480	1.00	0.160	2.000	A	7.97	78A	30.86	96.73	228.51	resistente+viscoso
RC-084	CMO (lab)	Lupranate M20S	BDMA	1.00	0.011	0.138	B	7.97	40D	44.12	114.85	209.26	resistente semiflexible
RC-083	CMO (lab)	TDI (80%)	BDMA	1.00	0.220	0.275	B	7.97	79A	28.61	134.08	212.93	resistente
RC-005	MHSO	HMDI (90%)	DBTDL	0.87	0.008	0.100	B	6.50	72D	65.90	102.49	889.27	
RC-008	MHSO	HMDI (90%)	BDMA	0.87	0.001	0.013	B	6.50	63D	54.80	104.68	601.86	
RC-010	MHSO	IPDI (98%)	BDMA	0.87	0.001	0.013	B	6.50	72D	62.01	96.27	230.62	
RC-011	MHSO	IPDI (98%)	Jeffol A-480	0.87	0.004	0.050	A	6.50	68D	70.20	106.92	489.63	
RC-002	MHSO	Lupranate M20S	Jeffol A-480	0.87	0.004	0.050	A	6.50	81D	38.48	73.29	121.61	rigido/resistente
RC-004	MHSO	Lupranate M20S	DBTDL	0.87	0.008	0.100	B	6.50	80D	49.92	87.61	141.54	
RC-006	MHSO	TDI (80%)	Jeffol A-480	0.88	0.004	0.050	A	6.50	78D	53.88	84.68	174.17	

FIG. 6B

ID Lab	Tioester	isocianato	Catalizador	Relación Equiv. de SH+OH/Isoc	Cantidad de Catalizador (g)	% en peso de Catalizador de Reactivos	Perfil de Curado	% de AZUFRE DE TIOL (Raimant)	Dureza Shore	Temp de Transición del Vidrio (°C)	CTE 1 (ppm)	CTE 2 (ppm)	Comentarios
RC-044	MSO (TBP/PP)	HMDI (90%)	Jeffol A-480	0.96	0.160	2.000	A	7.56	68A	26.63	92.45	225.36	resistente
RC-045	MSO (TBP/PP)	HMDI (90%)	DBTDL	0.96	0.064	0.800	B	7.56	63A	31.63	148.54	270.37	muy resistente
RC-079	MSO (TBP/PP)	IPDI (98%)	BDMA	0.86	0.064	0.800	B	7.56	55A	17.16	132.08	228.78	resistente
RC-080	MSO (TBP/PP)	IPDI (98%)	Jeffol A-480	0.86	0.160	2.000	A	7.56	49A	20.00	194.71		resistente
RC-081	MSO (TBP/PP)	IPDI (98%)	DBTDL	0.86	0.064	0.800	B	7.56	80A	23.69	135.78	225.11	resistente
RC-043	MSO (TBP/PP)	TDI (80%)	DBTDL	0.96	0.064	0.800	B	7.56	77A	16.62	207.90		
RC-078	MSO (TBP/PP)	TDI (80%)	BDMA	0.86	0.020	0.250	B	7.56	34D	40.07	131.66	213.96	resistente
RC-100	MSO lab	HMDI (90%)	DBTDL	0.88	0.064	0.800	B	7.25	28D	54.18	172.80	227.62	deslizante semirresistente
RC-111	MSO lab	IPDI (98%)	Jeffol A-480	0.79	0.160	2.000	A	7.25	46A	5.27	160.37	223.79	resistente flexible
RC-104	MSO lab	Lupranate M20S	BDMA	0.88	0.020	0.250	A	7.25	39D	51.12	143.20	227.48	semirresistente
RC-105	MSO lab	Lupranate M20S	Jeffol A-480	0.88	0.160	2.000	A	7.25	38D	51.26	153.02	232.55	resistente
RC-102	MSO lab	TDI (80%)	Jeffol A-480	0.79	0.160	2.000	A	7.25	61A	29.97	133.24	221.53	deslizante resistente
RC-068	MSO lab TBP	HMDI (90%)	DBTDL	0.94	0.064	0.800	B	7.93	48A	36.95	277.75		resistente
RC-066	MSO lab TBP	Lupranate M20S	Jeffol A-480	0.94	0.160	2.000	A	7.93	35D	38.46	226.57		resistente semirrigido
RC-082		IPDI (98%)	BDMA						57A	16.40	124.43	217.72	resistente flexible
RC-032	CMISO	HMDI (90%)	Jeffol A-480	0.90	0.160	2.000	A	6.25	51A	16.94	123.58	250.05	resistente
RC-035	CMISO	HMDI (90%)	DBTDL	0.81	0.064	0.800	B	6.25	84A	50.66	179.55	255.23	frágil
RC-060	CMISO	HMDI (90%)	DBTDL	1.01	0.064	0.800	B	5.28	45A	16.37	136.11	248.71	frágil

FIG. 6C

ID Lab	Tioester	Isocianato	Catalizador	Relación Equiv. de SH+OH/Isoc	Cantidad de Catalizador (g)	% en peso de Catalizador de Reactivos	Perfil de Curado	% de AZUFRE DE TIOL (Raman)	Dureza Shore	Temp de Transición del Vidrio (°C)	CTE 1 (ppm)	CTE 2 (ppm)	Comentarios
RC-097	CMSO	Lupranate M20S	BDMA	0,90	0,020	0,250	B	6,25	28D	26,53	120,69	213,14	frágil
RC-047	CMSO	TDI (80%)	Jeffol A-480	0,90	0,160	2,000	A	7,97	35D	42,98	160,55	238,36	fácilmente roto
RC-053	CMSO	TDI (80%)	DBTDL	1,00	0,064	0,800	B	7,97	80A	26,41	106,56	213,61	resistente
RC-055	CMSO	TDI (80%)	Jeffol A-480	0,91	0,160	2,000	A	5,28	55A	7,95	75,50	222,02	fácilmente roto
RC-099	CMSO	TDI (80%)	BDMA	0,90	0,020	0,250	B	6,25	67A	14,85	148,73	239,75	semirresistente
RC-074	CMSO (lab)	IPDI (98%)	Jeffol A-480	1,00	0,160	2,000	A	7,97	58A	18,88	116,84	218,45	resistente
RC-075	CMSO (lab)	IPDI (98%)	Jeffol A-480	0,90	0,160	2,000	A	7,97	56A	14,46	110,62	228,12	resistente
RC-076	CMSO (lab)	IPDI (98%)	BDMA	0,90	0,064	0,800	B	7,97	49A	18,80	115,80	208,39	resistente
RC-077	CMSO (lab)	IPDI (98%)	DBTDL	0,90	0,064	0,800	B	7,97	80A	27,06	119,69	228,02	resistente
RC-051	CMSO (lab)	Lupranate M20S	DBTDL	1,00	0,064	0,800	B	7,97	45D	53,53	134,14	225,60	resistente
RC-022	MSO	HMDI (90%)	Jeffol A-480	0,92	0,160	2,000	A	5,31	44A	5,64	192,47	274,97	gomoso/fácilmente rasgado
RC-024	MSO	TDI (80%)	DBTDL	0,83	0,064	0,800	B	5,31	54A	6,72	207,15	302,37	frágil
RC-019	MHSO	HMDI (90%)	Jeffol A-480	1,00	0,004	0,050	B	6,50	68D	70,85	97,72	269,73	nada más
RC-040	MSO (TBP/PP)	Lupranate M20S	Jeffol A-480	0,96	0,160	2,000	A	7,56	42D	53,07	121,12	239,90	fácilmente roto
RC-042	MSO (TBP/PP)	Lupranate M20S	DBTDL	0,96	0,064	0,800	B	7,56	43D	49,20	97,07	229,89	fácilmente roto
RC-038	MSO (TBP/PP)	TDI (80%)	Jeffol A-480	0,96	0,160	2,000	A	7,56	76A	38,19	172,55	230,25	semirresistente
RC-039	MSO (TBP/PP)	TDI (80%)	Jeffol A-480	0,86	0,160	2,000	A	7,56	82A	25,00	72,47	206,14	fácilmente roto
RC-106	MSO lab	HMDI (90%)	Jeffol A-480	0,88	0,160	2,000	A	7,25	60A	22,05	127,53	243,03	resistente flexible
RC-110	MSO lab	IPDI (98%)	DBTDL	0,79	0,064	0,800	B	7,25	73A	28,45	147,84	235,65	resistente flexible
RC-101	MSO lab	TDI (80%)	Jeffol A-480	0,87	0,080	1,000	A	7,25	72A	33,31	208,24	291,72	resistente deslizante

FIG. 6D

ID Lab	Troester	Isocianato	Catalizador	Relación Equiv. de SH+OH/iso	Cantidad de Catalizador (g)	% en peso de Catalizador de Reactivos	Perfil de Curado	% de AZUFRE DE TIOL (Ramani)	Dureza Shore	Temp. de Transición del Vidrio (°C)	CTE 1 (ppm)	CTE 2 (ppm)	Comentarios
RC-103	MISO lab	TDI (80%)	BDMA	0.87	0.020	0.250	A	7.25	76A	26.98	158.43	222.16	frágil
RC-109	MISO lab	TDI (80%)	DBTDL	0.79	0.064	0.800	B	7.25	26D	45.71	156.21	233.01	frágil
RC-064	MISO-lab TBP	HMDI (90%)	Jeffol A-480	0.94	0.160	2.000	A	7.93	53A	15.49			resistente
RC-065	MISO-lab TBP	HMDI (90%)	Jeffol A-480	0.84	0.160	2.000	A	7.93	55A	22.29	235.80		resistente
RC-072	MISO-lab TBP	IPDI (98%)	Jeffol A-480	0.94	0.160	2.000	A	7.93	46A	15.61	218.86		resistente
RC-073	MISO-lab TBP	IPDI (98%)	Jeffol A-480	0.85	0.160	2.000	A	7.93	45A	34.05	217.13		resistente
RC-062	MISO-lab TBP	TDI (80%)	Jeffol A-480	0.94	0.160	2.000	A	7.93	74A	24.74	227.15		resistente
RC-067	MISO-lab TBP	TDI (80%)	DBTDL	0.94	0.064	0.800	B	7.93	75A	16.41	222.62		resistente
RC-070	MISO-lab TBP	TDI (80%)	BDMA	0.94	0.064	0.800	B	7.93	77A	20.98	224.47		resistente
RC-059	CMO	HMDI (90%)	Jeffol A-480	1.01	0.160	2.000	A	5.28	35A	10.73	103.04	264.09	
RC-036	CMO	Lupranate M20S	DBTDL	0.90	0.064	0.800	B	6.25	86A	18.07	65.23	208.95	frágil
RC-037	CMO	Lupranate M20S	DBTDL	0.81	0.064	0.800	B	6.25	33D	51.67	167.57	251.00	quebradizo
RC-056	CMO	Lupranate M20S	Jeffol A-480	1.01	0.160	2.000	A	5.28	69A	14.43	138.52	222.45	quebradizo+opaco
RC-057	CMO	Lupranate M20S	Jeffol A-480	0.91	0.160	2.000	A	5.28	74A	15.73	114.59	213.85	quebradizo+opaco
RC-061	CMO	Lupranate M20S	DBTDL	1.01	0.064	0.800	B	5.28	67A	3.95	214.02		frágil
RC-054	CMO	TDI (80%)	Jeffol A-480	1.00	0.160	2.000	A	5.28	46A	16.84	199.28	241.53	frágil
RC-058	CMO	TDI (80%)	DBTDL	1.00	0.064	0.800	B	5.28	50A	-0.92	222.94		quebradizo
RC-052	CMO (lab)	HMDI (90%)	DBTDL	1.00	0.064	0.800	B	7.97	65A	46.54	171.76	228.39	resistente
RC-112	CMO (FP)	IPDI (98%)	DBTDL	0.83	0.064	0.800	B	5.31	40A	8.95	187.65	252.67	quebradizo blando

FIG. 6E

ID Lab	Triester	Isocianato	Catalizador	Relación Equiv de SH+OH/Isoc	Cantidad de Catalizador (g)	% en peso de Catalizador de Reactivos	Perfil de Curado	% de AZUFRE DE TIOL (Raman)	Dureza Shore	Temp de Transición del Vidrio (°C)	CTE 1 (ppm)	CTE 2 (ppm)	Comentarios
RC-021	MSO	Lupranate M20S	Jeffol A-480	0.92	0.160	2.000	A	5.31	70A	46.70	161.56	273.49	frágil
RC-027	MSO	Lupranate M20S	DBTDL	0.92	0.064	0.800	B	5.31	64A	-21.08	121.06	212.23	quebradizo
RC-113	CMSO (PP)	Lupranate M20S	BDMA	0.83	0.020	0.250	A	5.31	75A	15.35	121.01	192.97	frágil
RC-020	MSO	TDI (80%)	Jeffol A-480	0.92	0.160	2.000	A	7.56	47A	5.52	143.98	225.20	frágil
RC-023	MSO	TDI (80%)	DBTDL	0.92	0.064	0.800	B	5.31	45A	-1.60	126.48	284.15	frágil
RC-107	MSO lab	Lupranate M20S	DBTDL	0.88	0.064	0.800	B	7.25	40D	46.23	157.91	230.63	quebradizo
RC-069	MSO-lab TBP	Lupranate M20S	DBTDL	0.94	0.064	0.800	B	7.93	42D	34.57	243.09		frágil
RC-071	MSO-lab TBP	Lupranate M20S	BDMA	0.94	0.021	0.263	B	7.93	37D	43.52	197.83		frágil
RC-116	Acete de Ricino	IPDI (98%)	Jeffol A-480	1.00	0.160	2.000	A	-	50A	-11.65	110.61	228.58	--
RC-015	Acete de Ricino	HMDI (90%)	Jeffol A-480	1.00	0.160	2.000	A	-	60A	-8.06	96.95	222.01	--
RC-016	Acete de Ricino	HMDI (90%)	DBTDL	1.00	0.064	0.800	B	-	67A	-4.48	91.15	244.86	--
RC-119	Acete de Ricino	HMDI (90%)	BDMA	1.00	0.064	0.800	B	-	55A	-6.46	102.29	219.90	--
RC-012	Acete de Ricino	IPDI (98%)	DBTDL	1.00	0.005	0.063	B	-	58A	-10.91	89.01	221.48	--
RC-117	Acete de Ricino	IPDI (98%)	BDMA	1.00	0.064	0.800	B	-	55A	-11.10	92.75	224.24	--
RC-014	Acete de Ricino	Lupranate M20S	Jeffol A-480	1.00	0.160	2.000	A	-	81A	-8.00	80.93	205.28	--
RC-018	Acete de Ricino	Lupranate M20S	DBTDL	1.00	0.010	0.125	B	-	82A	-2.37	80.69	201.27	--
RC-118	Acete de Ricino	Lupranate M20S	BDMA	1.00	0.064	0.800	B	-	75A	-2.57	121.68	220.36	--
RC-013	Acete de Ricino	TDI (80%)	Jeffol A-480	1.00	0.160	2.000	A	-	60A	-13.37	100.93	220.34	--
RC-017	Acete de Ricino	TDI (80%)	DBTDL	1.00	0.064	0.800	B	-	66A	-9.29	114.23	225.92	--
RC-120	Acete de Ricino	TDI (80%)	BDMA	1.00	0.064	0.800	B	-	57A	-13.98	133.59	238.42	--
812-10-1	MCO	Lupranate M20S	DBTDL	0.95	0.012	0.125	B						
810-12-15	MCO	Lupranate M20S	DBTDL	1.00	0.015	0.125	B						

FIG. 6F

Figura 7

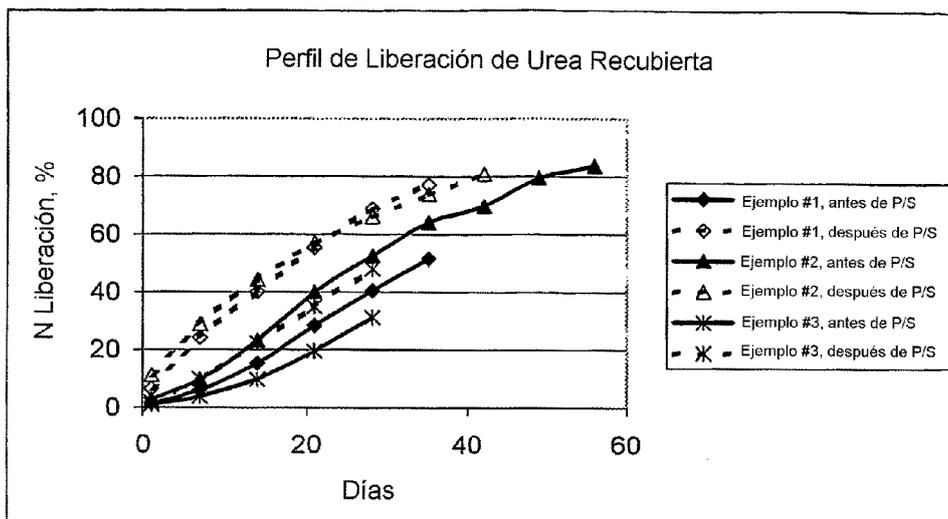


Figura 8

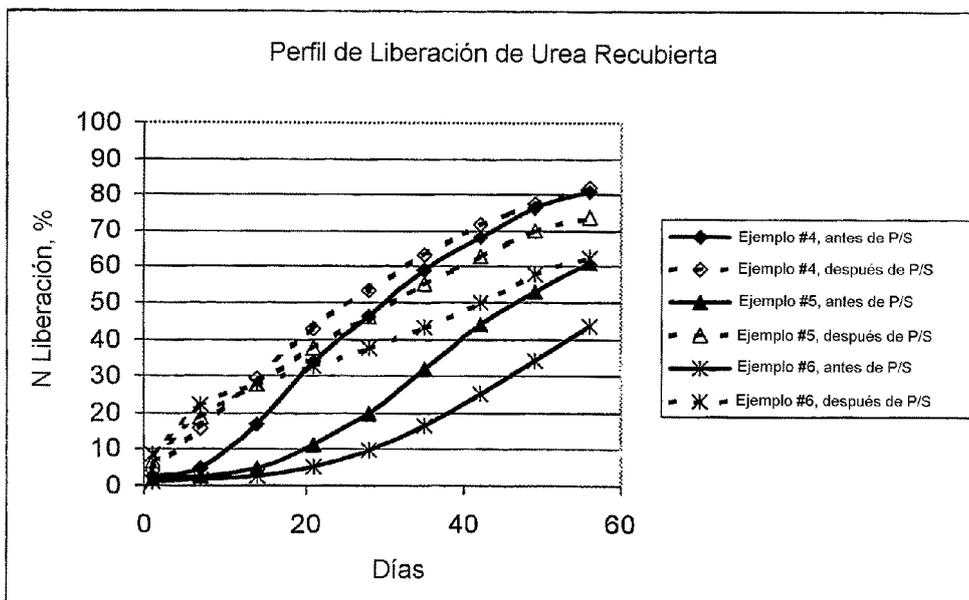


Figura 9

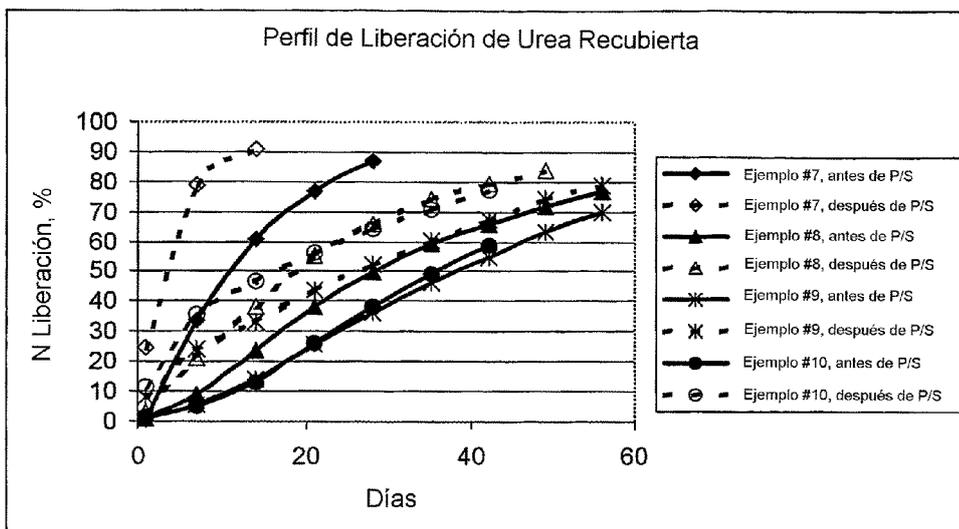


Figura 10

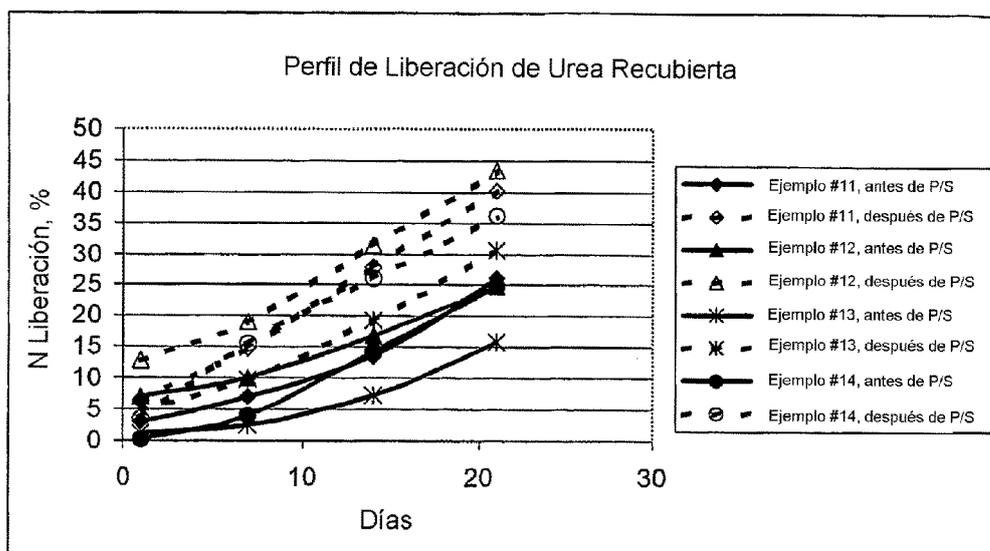


Figura 11

