

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 367**

51 Int. Cl.:
C11C 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06824715 .4**
- 96 Fecha de presentación: **26.04.2006**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1883690**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.02.2008**

54 Título: **Métodos para la producción de polioles a partir de aceites y su uso en la producción de poliésteres y poliuretanos**

30 Prioridad:
26.04.2005 US 674993 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.05.2012

73 Titular/es:
**BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE
505 KING AVENUE
COLUMBUS, OH 43201-2693, US**

72 Inventor/es:
**BENECKE, Herman, Paul;
GARBAR, Daniel, B. y
VIJAYENDRAN, Bhima, Rao**

74 Agente/Representante:
Lazcano Gainza, Jesús

ES 2 381 367 T3

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

DESCRIPCIÓN

Métodos para la producción de polioles a partir de aceites y su uso en la producción de poliésteres y poliuretanos

5 La invención proporciona métodos para convertir aceites vegetales y/o animales (por ejemplo aceite de semilla de soja) en alcoholes altamente funcionalizados en rendimientos esencialmente cuantitativos mediante un procedimiento de ozonólisis. Los alcoholes funcionalizados son útiles para hacerse reaccionar adicionalmente para producir poliésteres y poliuretanos. La invención proporciona un procedimiento que puede usar recursos renovables tales como aceites y grasas derivados de plantas y animales.

10 Los polioles son muy útiles para la producción de recubrimientos y espumas basados en poliuretano así como aplicaciones de poliéster. El aceite de semilla de soja, que está compuesto principalmente por ácidos grasos insaturados, es un posible precursor para la producción de polioles añadiendo funcionalidad hidroxilo a sus numerosos dobles enlaces. Es deseable que esta funcionalidad hidroxilo sea primaria en vez de secundaria para lograr una reactividad de poliol potenciada en la preparación de poliuretanos y poliésteres a partir de isocianatos y ácidos carboxílicos, anhídridos, ésteres o cloruros de ácido, respectivamente. Una desventaja del aceite de semilla de soja que necesita una solución viable es el hecho de que aproximadamente el 16 por ciento de sus ácidos grasos están saturados y por tanto no son fácilmente susceptibles de hidroxilación.

20 Un tipo de modificación de aceite de semilla de soja descrito en la bibliografía usa hidroformilación para añadir hidrógeno y grupos formilo a lo largo de sus dobles enlaces, seguido por reducción de esos grupos formilo para dar grupos de hidroximetilo. Aunque este enfoque produce grupos hidroxilo primarios, las desventajas incluyen el hecho de que se necesitan catalizadores de metales de transición caros en ambas etapas y sólo se introduce un grupo hidroxilo por doble enlace original. La monohidroxilación de aceite de semilla de soja mediante epoxidación seguida por hidrogenación o hidratación directa de dobles enlaces (normalmente acompañada por hidrólisis de triglicéridos indeseada) da como resultado la generación de un grupo hidroxilo secundario por doble enlace original. La adición de dos grupos hidroxilo a lo largo de los dobles enlaces del aceite de semilla de soja (dihidroxilación) o bien requiere catálisis de metales de transición o bien el uso estequiométrico de reactivos caros tales como permanganato mientras se generan grupos hidroxilo secundarios en vez de primarios. El documento US 2004/0108219 describe un método para producir combustible de aceite vegetal con baja viscosidad. El método incluye una etapa de transesterificación con respecto al aceite vegetal con una estructura de triglicérido que tiene ácido graso insaturado, una etapa de tratamiento con ozono con respecto al éster de ácido graso generado en la etapa de transesterificación, y una etapa de reducción con respecto al ozónido generado en la etapa de tratamiento con ozono. Los productos obtenidos son acetales o alquenos.

35 La bibliografía da a conocer la ozonólisis a baja temperatura de alquenos con alcoholes simples y catalizador de trifluoruro de boro seguido por reflujo para producir ésteres. Véase J. Neumeister, *et al.*, *Angew. Chem. Int Ed.*, Vol. 17, pág. 939, (1978) y J.L. Sebedio, *et al.*, *Chemistry and Physics of Lipids*, Vol. 35, pág. 21 (1984). Un posible mecanismo para la ozonólisis a baja temperatura comentada anteriormente se muestra en la figura 1. Han mostrado que se genera un molozónido a temperaturas relativamente bajas en presencia de un alcohol y un ácido de Bronsted o de Lewis y que el aldehído puede capturarse mediante conversión en su acetal y el óxido de carbonilo puede capturarse mediante conversión en un hidroperóxido de alcoxilo. En presencia de ozono el acetal de aldehído se convierte en el correspondiente hidrotrióxido a temperaturas relativamente bajas. Si entonces se eleva la temperatura de reacción hasta la temperatura de reflujo general, el hidrotrióxido se fragmenta para formar un éster mediante pérdida de oxígeno y un equivalente de alcohol original. A temperaturas elevadas, y en presencia de un ácido tal como trifluoruro de boro, el hidroperóxido de alcoxilo eliminará agua para formar también un éster con rendimientos esencialmente cuantitativos. Este procedimiento global convierte cada carbono olefínico en el carbono de carbonilo de un grupo éster de modo que se producen dos grupos éster a partir de cada doble enlace.

50 Una realización amplia de la invención proporciona un método para producir un éster. El método incluye hacer reaccionar un aceite biológico, derivado de aceite, o aceite modificado con ozono y alcohol en exceso a una temperatura de entre -80°C y 80°C para producir productos intermedios; y someter a reflujo los productos intermedios o hacer reaccionar adicionalmente a una temperatura inferior a la de reflujo; en el que se producen ésteres a partir de los productos intermedios en sitios de doble enlace, y sustancialmente todos los ácidos grasos se transesterifican para producir ésteres en los sitios de glicérido. Opcionalmente, los ésteres pueden amidificarse, si se desea.

60 También se describe un método para producir amidas. El método incluye amidificar un aceite biológico, o derivado de aceite de modo que sustancialmente todos los ácidos grasos se amidifican en los sitios de glicérido; hacer reaccionar el aceite biológico amidificado, o derivado de aceite con ozono y alcohol en exceso a una temperatura de entre -80°C y 80°C para producir productos intermedios; someter a reflujo los productos intermedios o hacer reaccionar adicionalmente a una temperatura inferior a la de reflujo, en el que se producen ésteres a partir de los productos intermedios en sitios de doble enlace para producir un éster/amida híbrido.

65 La figura 1 es un esquema que representa las reacciones que participan en la ozonólisis en dos fases de un doble enlace generalizado en presencia de un alcohol y el catalizador trifluoruro de boro.

La figura 2 es un esquema que representa las reacciones que participan en la ozonolisis en dos fases de un doble enlace generalizado en presencia de un poliol y el catalizador trifluoruro de boro.

5 La figura 3 es un esquema que representa las etapas y productos específicos que participan en la conversión de una molécula de aceite de semilla de soja idealizada mediante ozonolisis y transesterificación de triglicérido en presencia de glicerina y trifluoruro de boro para dar un éster-alcohol con las proporciones relativas de los ácidos grasos individuales indicadas. Se muestran los procedimientos y productos principales a partir de cada ácido graso.

10 La figura 4 es un esquema que representa las etapas que participan en la conversión de una molécula de semilla de soja idealizada mediante ozonolisis y transesterificación de triglicérido en presencia de metanol y trifluoruro de boro para escindir ésteres metílicos como productos intermedios. Se indican los procedimientos y productos principales a partir de cada ácido graso.

15 La figura 5 es un esquema que representa los procedimientos y productos de amidificación comenzando con los ésteres metílicos escindidos intermedios (tras la ozonolisis inicial y transesterificación de triglicérido) y después haciendo reaccionar con dietanolamina para producir el producto de amidoalcohol final.

20 La figura 6 es un diagrama de flujo esquemático que muestra un método para preparar éster-alcoholes de aceite vegetal mediante preparación inicial de ésteres alquílicos seguido por transesterificación con glicerina o cualquier poliol.

25 La figura 7, que no se encuentra dentro del alcance de la invención actualmente reivindicada, es un esquema que representa la amidificación de ácidos grasos de triglicérido en la estructura principal de triglicérido para generar amidoalcoholes de ácido graso.

La figura 8 es un esquema que representa la transesterificación de los ácidos grasos en la estructura principal de triglicérido para generar éster-alcoholes de ácido graso.

30 La figura 9 muestra los componentes azelaicos principales (C₉) en éster-poliol de aceite de semilla de soja y poliols mixtos.

35 La figura 10 muestra ejemplos de diversos amida-poliol azelaicos y amida-poliol híbridos que pueden prepararse usando los métodos de la presente invención.

La figura 11 muestra ejemplos de diversos éster y amida-poliol de semilla de soja híbridos que pueden prepararse usando los métodos de la presente invención.

40 En sentido general, la presente invención proporciona la ozonolisis y transesterificación de aceites biológicos, derivados de aceite, o aceites modificados para generar ésteres altamente funcionalizados, éster-alcoholes, amidas, y amidoalcoholes. Por aceites biológicos, quiere decirse aceites vegetales o grasas animales que tienen al menos una estructura principal de triglicérido, en los que al menos un ácido graso tiene al menos un doble enlace. Por derivados de aceite biológico, quiere decirse derivados de aceites biológicos, tales como aceite de semilla de soja hidroformilado, aceite de semilla de soja epoxidado hidrogenado, y similares en los que la derivatización de ácido graso se produce a lo largo de la estructura principal de ácido graso. Por aceites modificados biológicos, quiere decirse aceites biológicos que se han modificado mediante transesterificación de los ácidos grasos en la estructura principal de triglicérido.

50 La ozonolisis de olefinas se realiza normalmente a temperaturas de moderadas a elevadas mediante lo cual el molozónido inicialmente formado experimenta transposición para dar el ozónido que entonces se convierte en una variedad de productos. Sin querer restringirse a ninguna teoría, actualmente se cree que el mecanismo de esta redistribución implica la disociación para dar un aldehído y un óxido de carbonilo inestable que se recombinan para formar el ozónido. La descripción en el presente documento proporciona la ozonolisis a baja temperatura de ácidos grasos que produce un producto de éster-alcohol sin ningún ozónido, o sustancialmente sin ozónido tal como se muestra en la figura 2. Se ha descubierto que si se usa un poliol tal como glicerina en este procedimiento (y en exceso) se usará principalmente un grupo hidroxilo para generar funcionalidad éster y los grupos alcohol restantes permanecerán colgantes en la generación de glicéridos de éster.

60 Un método básico implica la ozonolisis y la transesterificación combinadas de un aceite biológico, derivado de aceite, o aceite modificado para producir ésteres. Tal como se muestra en la figura 1, si se usa un monoalcohol, el procedimiento produce un éster. Tal como se muestra en la figura 2, si se usa un poliol, se prepara un éster-alcohol.

65 El procedimiento incluye normalmente el uso de un catalizador de ozonolisis. El catalizador de ozonolisis es generalmente un ácido de Lewis o un ácido de Bronsted. Los catalizadores adecuados incluyen, pero no se limitan a, trifluoruro de boro, tricloruro de boro, tribromuro de boro, haluros de estaño (tales como cloruros de estaño), haluros de aluminio (tales como cloruros de aluminio), zeolitas (ácido sólido), tamices moleculares (ácido sólido),

ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido acético, e hidrácidos halogenados (tales como ácido clorhídrico). El catalizador de ozonolisis puede ser un catalizador de ácido unido a resina, tal como ácido propilsulfónico SiliaBond, o Amberlite® IR-120 (resinas macrorreticulares o de tipo gel o sílice unida covalentemente a grupos ácido sulfónico o ácido carboxílico). Una ventaja de un catalizador de ácido sólido o ácido unido a resina es que puede retirarse de la mezcla de reacción mediante simple filtración.

El procedimiento tiene lugar generalmente a una temperatura en un intervalo de -80°C a 80°C, normalmente de 0°C a 40°C, o de 10°C a 20°C.

El procedimiento puede tener lugar en presencia de un disolvente, si se desea. Los disolventes adecuados incluyen, pero no se limitan a, disolventes de éster, disolventes de cetona, disolventes clorados, disolventes de amida, o combinaciones de los mismos. Los ejemplos de disolventes adecuados incluyen, pero no se limitan a, acetato de etilo, acetona, metil etil cetona, cloroformo, cloruro de metileno, y N-metilpirrolidinona.

Cuando el alcohol es un poliol, se produce un éster-alcohol. Los polioles adecuados incluyen, pero no se limitan a, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, o propilenglicol, alditoles tales como sorbitol y otras aldosas y cetosas tales como glucosa y fructosa.

Cuando el alcohol es un monoalcohol, el procedimiento puede avanzar demasiado lentamente como para ser práctico en un procedimiento comercial y el tiempo de reacción prolongado puede conducir a una oxidación no deseada del monoalcohol por el ozono. Por tanto, puede ser deseable incluir un oxidante. Los oxidantes adecuados incluyen, pero no se limitan a, peróxido de hidrógeno, Oxone® (peroximonosulfato de potasio), ácido de Caro, o combinaciones de los mismo.

El uso de un aceite modificado, que se ha transesterificado para dar ésteres en los sitios de glicérido de ácido graso antes de reaccionar con el ozono y alcohol en exceso, permite la producción de ésteres de azelato o C₉ híbridos (el componente principal en la mezcla de reacción) en los que el éster en un extremo del diéster de azelato es diferente del éster en el otro extremo. Con el fin de producir una composición de éster híbrido, el alcohol usado en la ozonolisis es diferente del alcohol usado para transesterificar los ésteres en los sitios de glicérido de ácido graso.

Los ésteres producidos mediante el procedimiento pueden opcionalmente acidificarse para formar amidas. Un método de amidificación de los ésteres para formar amidas es haciendo reaccionar un aminoalcohol con los ésteres para formar las amidas. El procedimiento de amidificación puede incluir calentar la mezcla de éster/aminoalcohol, destilar la mezcla de éster/aminoalcohol, y/o someter a reflujo la mezcla de éster/aminoalcohol, con el fin de impulsar la reacción para que se complete. Puede usarse un catalizador de amidificación, aunque no es necesario si el aminoalcohol es etanolamina, debido a sus tiempos de reacción relativamente cortos, o si se deja que la reacción avance durante periodos de tiempo adecuados. Los catalizadores adecuados incluyen, pero no se limitan a, trifluoruro de boro, metóxido de sodio, yoduro de sodio, cianuro de sodio, o combinaciones de los mismos.

Otro método para producir amidas, que no forma parte de la presente invención, incluye amidificar un aceite biológico, o derivado de aceite de modo que sustancialmente todos los ácidos grasos se amidifican en los sitios de triglicérido, tal como se muestra en la figura 7. El aceite biológico amidificado, o derivado de aceite, se hace reaccionar entonces con ozono y alcohol en exceso para producir ésteres en los sitios de doble enlace. Este procedimiento permite la producción de éster/amidas híbridos.

El éster en el éster/amida híbrido puede opcionalmente amidificarse. Si se usa un aminoalcohol diferente para el procedimiento de amidificación inicial del usado en el segundo procedimiento de amidificación, entonces se producirán diamidas híbridas de ácido azelaico o C₉ (el componente principal en la mezcla de reacción) en las que la funcionalidad amida en un extremo de la molécula es diferente de la funcionalidad amida en el otro extremo.

ÉSTER-POLIOLES

La siguiente sección comenta la producción de glicérido-alcoholes altamente funcionalizados (o glicérido-polioles) a partir de aceite de semilla de soja mediante ozonolisis en presencia de glicerina y trifluoruro de boro tal como se muestra en la figura 3. La glicerina es un candidato precursor de éster-poliol principal ya que se prevé que se produzca en gran cantidad como subproducto de la producción de éster metílico de soja (biodiesel). Otros polioles reactivos candidatos incluyen propilenglicol (un diol), trimetilolpropano (un triol) y pentaeritritol (un tetraol), alditoles tales como sorbitol y otras aldosas y cetosas tales como glucosa y fructosa.

En sentido general, la ozonolisis de aceite de semilla de soja se realiza normalmente en presencia de un catalizador, tal como cantidades catalíticas de trifluoruro de boro (por ejemplo, 0,06-0,25 equivalentes), y glicerina en exceso (por ejemplo cuatro equivalentes de glicerina) (en comparación con el número de dobles enlaces reactivos más sitios de triglicérido) a de -80°C a 80°C (preferiblemente de 0°C a 40°C) en un disolvente tal como los dados a conocer en el presente documento.

Se espera que agentes deshidratantes tales como tamices moleculares y sulfato de magnesio estabilizarán el

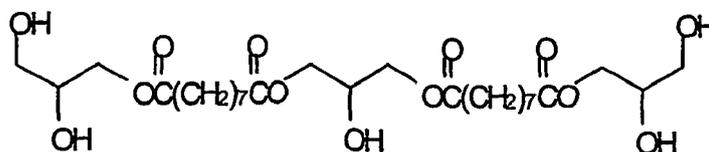
producto de éster reduciendo la hidrólisis del producto de éster durante la fase de reflujo basándose en precedentes químicos.

5 La finalización de la ozonólisis se indicó mediante una disolución de prueba de yoduro de potasio/almidón externa, y la mezcla de reacción se somete a reflujo normalmente una hora o más en el mismo recipiente de reacción. Se retira el trifluoruro de boro mediante tratamiento con carbonato de sodio, y se lava la disolución de acetato de etilo resultante con agua para eliminar la glicerina en exceso.

10 Un beneficio de usar trifluoruro de boro como catalizador es que también funciona como catalizador de transesterificación eficaz de modo que la glicerina en exceso también experimenta reacciones de transesterificación en el sitio de la estructura principal de triglicérido del ácido graso original mientras que desplaza parcial o totalmente la glicerina original del ácido graso. Sin querer restringirse a ninguna teoría, se cree que este proceso de transesterificación se produce durante la fase de reflujo tras la ozonólisis a temperatura inferior. Otros ácidos de Lewis y de Bronsted también pueden funcionar como catalizadores de transesterificación (véase la lista en otra parte en el presente documento).

15 La RMN de protón y espectroscopía de IR combinadas confirmaron que los procedimientos y productos principales comenzando con una molécula de aceite de semilla de soja idealizada que muestra las proporciones relativas de ácidos grasos individuales son principalmente 1-monoglicéridos tal como se indica en la figura 3. Sin embargo, también se producen algunos 2-monoglicéridos y diglicéridos. La figura 3 ilustra reacciones típicas para una molécula de aceite de semilla de soja idealizada. La figura 3 también muestra los grupos monoglicérido que se unen a cada átomo de carbono olefínico original y los grupos carboxílicos de ácido graso original también se transesterifican principalmente para dar grupos monoglicérido para generar una mezcla de principalmente 1-monoglicéridos, 2-monoglicéridos y diglicéridos. Por tanto, no sólo se derivatizan de manera múltiple los grupos ácido graso insaturado mediante glicerina, sino que el 16% de los ácidos grasos saturados también se convierten principalmente en monoglicéridos mediante transesterificación en sus sitios de ácido carboxílico.

20 Se usó glicerina en exceso (cuatro equivalentes) con el fin de producir principalmente monoglicéridos en los sitios de doble enlace y minimizar la formación de diglicéridos y triglicéridos mediante reacción adicional de grupos alcohol de producto colgantes con los productos intermedios de ozonólisis. Sin embargo, los diglicéridos todavía pueden funcionar como polioles ya que tienen grupos hidroxilo disponibles. Una estructura típica para diglicéridos se muestra a continuación como fórmula I.



35 Esto es así porque cuanto mayor es la concentración de glicerina, mayor es la probabilidad de que, una vez que un grupo hidroxilo de una molécula de glicerina (preferiblemente grupos hidroxilo primarios) reacciona con los productos intermedios o bien de aldehído o bien de óxido de carbonilo, los grupos hidroxilo restantes en esa molécula no participen también en este tipo de reacciones.

40 Los 1-monoglicéridos tienen una combinación 1:1 de grupos hidroxilo primarios y secundarios para la preparación de poliuretanos y poliésteres. La combinación de grupos hidroxilo primarios más reactivos y grupos hidroxilo secundarios menos reactivo puede conducir a curados iniciales rápidos y rápida acumulación de viscosidad inicial seguido por un curado final más lento. Sin embargo, cuando se usan polioles de partida compuestos de manera sustancialmente exclusiva por grupos hidroxilo primarios tales como trimetilolpropano o pentaeritritol, sustancialmente todos los grupos hidroxilo colgantes serán necesariamente de naturaleza primaria y tendrán una reactividad inicial aproximadamente igual.

50 El peso teórico para la preparación de monoglicéridos de aceite de semilla de soja mostrados anteriormente es de aproximadamente dos veces el peso de partida de aceite de semilla de soja, y los rendimientos observados estuvieron cerca de este factor. Por tanto, el coste de materiales para esta transformación es próximo al promedio del coste por libra de aceite de semilla de soja y glicerina.

55 Los glicérido-alcoholes obtenidos fueron transparentes e incoloros y tenían viscosidades de baja a moderadamente baja. Cuando se usa acetato de etilo como disolvente, los índices de hidroxilo oscilan entre 230 y aproximadamente 350, los índices de acidez oscilaron entre aproximadamente 2 y aproximadamente 12, y los contenidos en glicerina se redujeron hasta <1% con dos lavados con agua.

60 Cuando se usan disolventes de éster tales como acetato de etilo, existe posibilidad de reacción secundaria en la producción de glicérido-alcoholes de aceite vegetal (ejemplo para aceite de semilla de soja mostrado en la figura 3), o éster-alcoholes en general, lo que implica la transesterificación de los grupos hidroxilo libres en esos productos

con el disolvente éster para formar grupos hidroxilo ocupados con éster. Cuando se usa acetato de etilo, se forman ésteres de acetato en los sitios de hidroxilo, dando como resultado la ocupación de algunos grupos hidroxilo de modo que ya no están disponibles para una reacción adicional para producir espumas y recubrimientos. Si se aumenta la cantidad de ocupación con éster, el índice de hidroxilo disminuirá, proporcionando así un medio para reducir y ajustar los índices de hidroxilo. La ocupación con éster también puede ser deseable dado que durante la purificación de productos de poliol mediante lavado con agua, la solubilidad en agua del producto éster-alcohol se disminuye correspondientemente conduciendo a una pérdida de producto de poliol inferior en la fase acuosa.

Hay varios métodos disponibles para controlar las reacciones de ocupación con éster, y por tanto el índice de hidroxilo del éster-alcohol.

En la figura 6 se muestra un método, que ilustra un enfoque alternativo para preparar glicérido-alcoholes de aceite vegetal, o éster-alcoholes en general, haciendo reaccionar (transesterificando) la mezcla de éster metílico de aceite vegetal (mostrada en la figura 4), o cualquier mezcla de éster alquílico de aceite vegetal, con glicerina, o cualquier otro poliol tal como trimetilolpropano o pentaeritritol, para formar la misma composición de producto mostrada en la figura 3, o éster-alcoholes relacionados si no se usan ésteres como disolventes en la etapa de transesterificación. Además, si se usan ésteres como disolventes en la transesterificación de la mezcla de la figura 4 (ésteres alquílicos) con un poliol, se esperará un tiempo de reacción más corto en comparación con la transesterificación de los ácidos grasos en la estructura principal de triglicérido (tal como se muestra en la figura 3), conduciendo así a una ocupación con éster disminuida de los grupos hidroxilo. Este método tiene mérito en sí mismo, pero implica una etapa más que la secuencia mostrada en la figura 3.

Otro método de controlar la ocupación con éster en general es usar disolventes que no son ésteres (tales como amidas tales como NMP (1-metil-2-pirrolidiona) y DMF (N,N-dimetilformamida); cetonas, o disolventes clorados) y no pueden participar en reacciones de transesterificación con los grupos hidroxilo del producto o reactivo. Alternativamente, pueden usarse "ésteres impedidos" tales como pivalatos de alquilo (metilo, etilo, etc.) (2,2-dimetilpropionatos de alquilo) y 2-metilpropionatos de alquilo (isobutiratos). Este tipo de éster impedido también servirá como disolvente reciclable alternativo para aceites vegetales y glicerina, mientras que su tendencia para participar en reacciones de transesterificación (como lo hace el acetato de etilo) debe impedirse significativamente debido a su impedimento estérico. El uso de isobutiratos y pivalatos proporciona las buenas propiedades de solubilización de ésteres sin la ocupación con éster para proporcionar un índice de hidroxilo máximo según se desea.

Otra manera de controlar la ocupación con éster es variar el tiempo de reflujo. Al aumentar el tiempo de reflujo aumenta la cantidad de ocupación con éster si se usan ésteres como disolventes de ozonólisis.

La ocupación con éster de la funcionalidad poliol también puede controlarse transesterificando en primer lugar la estructura principal de triglicérido, tal como se muestra en la figura 8 y se describe en el ejemplo 2, y realizando después la ozonólisis, tal como se describe en el ejemplo 3, dando como resultado un tiempo de reacción más corto cuando se usan ésteres como disolventes.

Se ha usado el lavado con agua del producto en disoluciones en acetato de etilo para eliminar la glicerina en exceso. Debido al alto contenido en hidroxilo de muchos de estos productos, el reparto en agua conduce a una pérdida excesiva de rendimiento de éster-poliol. Se espera que usar agua que contiene la cantidad apropiada de sal disuelta (cloruro de sodio u otras) conducirá a una pérdida de producto reducida actualmente observada con el lavado con agua. Aunque no se demuestra, la glicerina en exceso usada puede separarse supuestamente de lavados con agua mediante simple destilación.

Con el fin de eliminar el catalizador ácido trifluoruro de boro eficazmente sin reparto en agua, se han usado resinas básicas, tales como Amberlyst® A-21 y Amberlyst® A-26 (resinas macrorreticulares o de tipo gel de sílice covalentemente unida a grupos amina o hidróxido de amonio cuaternario). El uso de estas resinas también puede ser beneficioso debido al posible reciclado de catalizador mediante tratamiento térmico para liberar trifluoruro de boro de cualquier resina o mediante tratamiento químico con ion hidróxido. Se ha usado carbonato de sodio para eliminar y también descomponer el catalizador de trifluoruro de boro.

La presente invención permite la preparación de una mezcla única de componentes que están todos funcionalizados en el extremo con grupos alcohol o poliol. Las evidencias indican que estas mezclas se hacen reaccionar con poliisocianatos para formar poliuretanos, que las mezclas resultantes de componentes de poliuretanos se plastifican entre sí de modo que se ha medido una temperatura de transición vítrea muy baja para el poliuretano mixto. Esta transición vítrea es aproximadamente 100°C inferior a lo esperado basándose únicamente en los índices de hidroxilo de otros polioles biológicos, ninguno de los cuales se ha transesterificado o amidificado en la estructura principal de glicérido. Además, los polioles derivados de estos ácidos grasos escindidos tienen viscosidades inferiores y movibilidades moleculares superiores en comparación con esos polioles biológicos no escindidos, conduciendo a reacciones más eficaces con poliisocianatos e incorporación molecular en la matriz polimérica. Este efecto se manifiesta en poliuretanos derivados de los polioles de la presente invención que proporcionan significativamente menos productos extraíbles en comparación con otros polioles biológicos cuando se extraen con un disolvente polar

tal como N,N-dimetilacetamida.

AMIDOALCOHOLES

5 La siguiente sección menciona la producción de amidoalcoholes altamente funcionalizados a partir de aceite de semilla de soja mediante ozonólisis en presencia de metanol y trifluoruro de boro seguido por amidificación con aminoalcoholes. Se hace referencia ahora a las figuras 4 y 5.

10 Se realizó la ozonólisis de aceite de semilla de soja en presencia de cantidades catalíticas de trifluoruro de boro (0,25 equivalentes con respecto a todos los sitios reactivos) a 20-40°C en metanol como disolvente reactivo. Se anticipa que podrían usarse concentraciones significativamente inferiores de trifluoruro de boro u otros ácidos de Lewis o Bronsted en esta etapa de ozonólisis (véase la lista de catalizadores especificada en otra parte). Se indicó la finalización de la ozonólisis mediante una disolución de prueba de yoduro de potasio/almidón externa. Entonces, se sometió a reflujo esta mezcla de reacción normalmente una hora en el mismo recipiente de reacción. Tal como se
15 indicó anteriormente, además de servir como catalizador en la deshidratación de metoxihidroperóxidos intermedios y la conversión de aldehídos en acetales, el trifluoruro de boro también sirve como catalizador de transesterificación eficaz para generar una mezcla de ésteres metílicos en los sitios de éster de ácido graso originales en la estructura principal del triglicérido mientras que desplaza a la glicerina del triglicérido. Se anticipa que pueden usarse otros ácidos de Lewis y Bronsted para este fin. Por tanto, no sólo todos los átomos de carbono con dobles enlaces de los
20 grupos ácido graso insaturados se convierten en ésteres metílicos mediante el metanol, sino que también el 16% de los ácidos grasos se convierten en ésteres metílicos mediante transesterificación en sus sitios de ácido carboxílico. Análisis de CG y espectroscopía de IR y RMN de protón combinados indican que los productos y procedimientos primarios que comienzan con una molécula de aceite de semilla de soja idealizada que muestra las proporciones relativas de ácidos grasos individuales son principalmente tal como se indica en la figura 4.

25 La amidificación de la mezcla de ésteres metílicos se realizó con los aminoalcoholes dietanolamina, diisopropanolamina, N-metiletanolamina, N-etiletanolamina y etanolamina. Estas reacciones usaban normalmente 1,2-1,5 equivalentes de amina y se impulsaron hasta casi su finalización mediante destilación a presión ambiental del disolvente de metanol en exceso y el metanol liberado durante la amidificación, o tan sólo calor a reflujo, o a
30 temperaturas inferiores. Estas reacciones de amidificación se catalizaron mediante trifluoruro de boro o metóxido de sodio que se eliminaron tras completarse esta reacción mediante tratamiento con las resinas de base fuerte Amberlyst A-26® o la resina de ácido fuerte Amberlite® IR-120, respectivamente. Se monitorizó la eliminación del trifluoruro de boro mediante pruebas de llama en hilo de cobre en las que el trifluoruro de cobre produce una llama verde. Tras las reacciones de amidificación con aminoalcoholes, se eliminaron los aminoalcoholes en exceso
35 mediante destilación de trayectoria corta usando un aparato de destilación de trayectoria corta Kugelrohr a temperaturas que oscilan normalmente entre 70°C y 125°C y presiones que oscilan entre 0,02-0,5 Torr.

40 La espectroscopía de IR y RMN de protón combinadas indican que los productos y procedimientos de amidificación principales que comienzan con los ésteres metílicos escindidos tras la ozonólisis inicial y que entonces se hacen reaccionar con un aminoalcohol tal como dietanolamina son principalmente tal como se indican a continuación en la figura 5. Por tanto, no sólo los grupos ácido graso insaturados del aceite de semilla de soja se convierten de manera múltiple en amidoalcoholes o amida-polióles en sus sitios olefínicos así como los sitios de triglicérido de ácido graso, sino que el 16% de los ácidos grasos saturados se convierten también en amidoalcoholes o amida-polióles en sus
45 sitios de ácido graso.

El catalizador de trifluoruro de boro puede reciclarse mediante codestilación durante la destilación de la dietanolamina en exceso, debido a la fuerte complejación del trifluoruro de boro con aminas.

50 Un problema que se ha identificado es la oxidación de monoalcoholes tales como metanol, que se usa tanto como disolvente como reactante, por el ozono para dar productos oxidados (tales como ácido fórmico, que se oxida adicionalmente formando ésteres de formiato, cuando se usa metanol). Se enumeran a continuación métodos que se han evaluado para minimizar este problema:

55 (1). realizar ozonólisis a temperaturas disminuidas, que oscilan entre aproximadamente -78°C (temperatura de la nieve carbónica) y aproximadamente 20°C;

(2). realizar la reacción de ozonólisis reacción con alcoholes menos propensos a la oxidación que el metanol tales como alcoholes primarios (etanol, 1-propanol, 1-butanol, etc.), alcoholes secundarios (2-propanol, 2-hidroxitbutano, etc.), o alcoholes terciarios, tales como butanol terciario;

60 (3). realizar la reacción de ozonólisis usando codisolventes no reactivos con ozono alternativos (ésteres, cetonas, amidas terciarias, cetonas, disolventes clorados) en los que cualquier monoalcohol usado como reactivo está presente en concentraciones mucho más bajas y por tanto competiría mucho menos eficazmente por la oxidación con el ozono.

65 El catalizador de trifluoruro de boro puede reciclarse mediante codestilación durante la destilación de la

dietanolamina en exceso, debido a la fuerte complejación del trifluoruro de boro con aminas.

Todos los ejemplos en el presente documento son meramente ilustrativos de aspectos típicos de la invención y no pretenden limitar la invención de ningún modo.

Ejemplo 1

Este ejemplo muestra un procedimiento para preparar glicérido-alcoholes o principalmente monoglicéridos de aceite de semilla de soja tal como se muestra en la figura 3 (incluyendo también productos tales como los de la figura 9 A, B, C).

Se realizaron todas las etapas para preparar glicérido-alcoholes bajo un manto de argón. Se llevó a cabo la ozonólisis de aceite de semilla de soja pesando en primer lugar 20,29 gramos de aceite de semilla de soja (0,02306 moles; $0,02036 \times 12 = 0,2767$ moles de dobles enlaces más sitios reactivos de triglicérido) y 101,34 gramos de glicerol (1,10 moles; exceso molar de 4 veces) en un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 500 ml. Se añadieron un agitador magnético, acetato de etilo (300 ml) y dietileterato de trifluoruro de boro (8,65 ml) al matraz de fondo redondo. Se acoplaron al matraz de fondo redondo un termopar, un tubo rociador y un condensador (con una entrada de gas acoplada a un burbujeador que contenía yoduro de potasio (al 1% en peso) en disolución de almidón (1%). Se colocó el matraz de fondo redondo en un baño de agua-hielo sobre una placa de agitación magnética para mantener la temperatura interna a 10-20°C, y se burbujeó ozono a través del tubo rociador en la mezcla durante 2 horas hasta que se indicó que la reacción era completa por la aparición de un color azul en la disolución de yodo-almidón. Se retiraron el tubo rociador y el baño de hielo-agua, y se usó un manto de calentamiento para someter a reflujo esta mezcla durante 1 hora.

Tras enfriar hasta temperatura ambiente, se añadió carbonato de sodio (33 g) para neutralizar el trifluoruro de boro. Se agitó esta mezcla durante la noche, tras lo cual se añadió agua destilada (150 ml) y de nuevo se agitó bien la mezcla. Se separó la fase de acetato de etilo en un embudo de decantación y volvió a mezclarse con agua destilada (100 ml) durante 3 minutos. Se colocó la fase de acetato de etilo en un matraz Erlenmeyer de 500 ml y se secó con sulfato de sodio. Una vez seca, se filtró la disolución usando un embudo Buchner con frita gruesa, y se eliminó el disolvente en un evaporador rotatorio (60°C a aproximadamente 2 Torr). El peso final de este producto era de 41,20 gramos que correspondían a un rendimiento del 84,2% cuando el rendimiento teórico se basaba en la formación exclusiva de monoglicéridos. Los índices de acidez y de hidroxilo eran de 3,8 y 293,1 respectivamente. La espectroscopía de RMN de protón produjo un espectro complejo, pero la parte principal coincidía con el espectro de bis(2,3-dihidroxi-1-propil)azelato basándose en comparaciones con ésteres de 1-monoglicérido auténticos.

Ejemplo 2

Este ejemplo muestra la producción de aceite de semilla de soja transesterificado con propilenglicol o glicerina tal como se muestra en la figura 8.

Se añadió aceite de semilla de soja a un matraz que contenía propilenglicol (1 mol de aceite de semilla de soja/6 moles de propilenglicol) y carbonato de litio (el 1,5% en peso de aceite de semilla de soja), y se calentó el matraz a 185°C durante 14 horas. Se enjuagó el producto con agua destilada caliente y se secó. La espectroscopía de RMN de protón indicó la presencia de monoéster de 1-propilenglicol y no mono, di o triglicéridos.

Cuando se hace reaccionar con glicerol, se usó una razón de trabajo de 1 mol de aceite de semilla de soja/20 moles de glicerol cuando la reacción se realizó a 220°C durante 100 h para maximizar la cantidad de monoglicéridos que dio una composición que contenía el 70% de monoglicéridos, el 29% de diglicéridos y una cantidad traza de triglicérido (éster glicerílico de soja).

Ejemplo 3

Este ejemplo muestra la producción de un éster-alcohol mixto, como en la figura 9D.

Se transesterificó inicialmente aceite de semilla de soja con glicerina tal como se especifica en el ejemplo 2 para producir éster glicerílico de soja. Se hicieron reaccionar 50,0 g de éster glicerílico de soja con ozono en presencia de 130 g de propilenglicol, eterato de trifluoruro de boro (13,4 ml) en cloroformo (500 ml). Se realizó la ozonólisis a temperatura ambiental hasta que se indicó que era completa haciendo pasar los gases efluentes de la reacción en una disolución indicadora de ozono de almidón/yoduro de potasio al 1% y sometiendo a reflujo la disolución de ozonólisis durante una hora. Se agitó la mezcla con 60 g de carbonato de sodio durante 20 horas y se filtró. Se evaporó inicialmente la disolución resultante en un evaporador rotatorio y se usó un aparato de destilación de trayectoria corta (un aparato Kugelrohr) para destilar a vacío el propilenglicol en exceso a 80°C y 0,25 Torr. El producto final es un éster-alcohol híbrido con grupos hidroxilo de propilenglicol y glicerina colgantes con respecto al resto azelato en la mezcla de productos.

Ejemplo 4

Este ejemplo muestra el uso de un ácido unido a resina para catalizar la ozonólisis de semilla de soja.

5 Se hicieron reaccionar 20 g de aceite de semilla de soja que se transesterificó previamente con glicerina con ozono en presencia de 64 g de glicerina, 34 g de ácido propilsulfónico SiliaBond (ácido unido a sílice preparado por Silicycle, Inc.), y 300 ml de acetona. Se realizó el tratamiento con ozono a 15-20°C, seguido por un reflujo de 1 hora. Se filtró el ácido unido a resina y se purificó el producto mediante destilación a vacío. La composición de producto
10 resultante incluía aproximadamente el 83% de monoglicéridos siendo el resto diglicéridos. El rendimiento era de aproximadamente el 88% cuando el rendimiento teórico se basaba en la formación exclusiva de monoglicéridos.

Ejemplo 5

15 Este ejemplo muestra un procedimiento para preparar amidoalcoholes (amida-polioles tales como los de la figura 10 A, B, C, D) comenzando con aceite de semilla de soja transesterificado con metanol (modificado) (un producto comercial denominado Soycclear® o más denominado más generalmente éster metílico de soja).

Un problema en la preparación de los productos intermedios de éster derivado de monoalcohol durante la ozonólisis de aceite de semilla de soja con monoalcoholes, tales como metanol, en presencia de catalizadores tales como trifluoruro de boro, es que la oxidación de estos acetales acíclicos intermedios para dar hidrotrióxidos y para dar
20 después ésteres deseados es muy baja. Esto se ha mostrado determinando la composición de productos de reacción de aceite de semilla de soja usando diversos métodos instrumentales, incluyendo cromatografía de gases. Esta etapa lenta se observa también cuando se sometieron aldehídos modelo a condiciones de ozonólisis en presencia de mono-alcoholes y trifluoruro de boro.

25 Puede usarse la realización de la ozonólisis a temperaturas altas para impulsar esta reacción hasta el final, pero surgen problemas significativos de la oxidación del alcohol y la pérdida de ozono debido a los largos tiempos de reacción requeridos. Cuando se realizaron las reacciones a temperaturas bajas, la reacción de oxidación avanzó lentamente y no progresó hasta el final.

30 Se desarrolló un método alternativo para la oxidación que usaba eficazmente peróxido de hidrógeno para convertir la mezcla de aldehído/acetil en el éster de ácido carboxílico deseado. Sin querer restringirse a ninguna teoría, es posible que (1) el peróxido de hidrógeno oxide el acetal dando un producto intermedio que se reordena para dar el éster, o (2) el aldehído se oxida para dar el ácido carboxílico mediante peróxido de hidrógeno y el ácido carboxílico se esterifica entonces para dar el éster deseado.
35

Se realizaron todas las etapas para preparar amidoalcoholes bajo un manto de argón.

40 La primera etapa en la preparación de amidoalcoholes era preparar los ésteres metílicos de aceite de semilla de soja transesterificado con metanol. Se pesó Soycclear® (151,50 gramos; 0,1714 moles; $0,1714 \times 9 = 1,54$ moles de sitios reactivos de dobles enlaces) en un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 1000 ml. Se añadieron al matraz un agitador magnético, metanol (500 ml; 12,34 moles) y 6,52 ml de ácido sulfúrico al 99% (0,122 moles). Se acoplaron al matraz de fondo redondo un termopar, un tubo rociador y un condensador (con una entrada de gas acoplada a un burbujeador que contenía yoduro de potasio al 1% en peso en disolución de almidón al 1% en peso). Se colocó el
45 matraz en un baño de agua sobre una placa de agitación magnética para mantener la temperatura a 20°C, y se añadió ozono a través del tubo rociador a la mezcla durante 20 horas (tiempo en el que casi se había añadido la cantidad teórica de ozono requerida para escindir todos los dobles enlaces), tras lo cual la disolución de yodo-almidón se volvió azul. Se retiraron el tubo rociador y el baño de agua, se colocó un manto de calentamiento bajo el matraz, y se sometió a reflujo la mezcla durante 1 hora. Tras el reflujo, se añadió a la mezcla peróxido de hidrógeno al 50 por ciento (95 ml) y entonces se sometió a reflujo durante 3 h (la mezcla se sometió a reflujo 1 hora más pero no se observaron cambios). Entonces se repartió la mezcla con cloruro de metileno y agua. También se lavó la fase de cloruro de metileno con bicarbonato de sodio al 10% y sulfito de sodio al 10% (para reducir el peróxido de hidrógeno sin reaccionar) hasta que la mezcla era tanto neutra como no daba respuesta con tiras indicadoras de peróxido. Entonces se secó la disolución con sulfato de magnesio y se filtró. Se purificó el producto mediante
50 destilación de trayectoria corta obteniendo 140,3 g de líquido incoloro y transparente. Este rendimiento podría haberse mejorado mediante la destilación inicial del metanol en exceso o mediante extracción continuada de todas las fases acuosas con cloruro de metileno.

55 La segunda etapa implicada en la preparación de amidoalcoholes implicaba la reacción de los ésteres metílicos de aceite de semilla de soja transesterificado con metanol preparados anteriormente con 2-(etilamino)etanol(N-etiletanolamina). Se añadió 2-(etilamino)etanol (137,01 g; 1,54 moles) a un matraz de fondo redondo que contenía los ésteres metílicos de aceite de semilla de soja transesterificado con metanol (135,20 g; 0,116 moles o 1,395 moles de sitios de reacción totales), metóxido de sodio (15,38 g; 0,285 moles) y alcohol metílico (50 ml). Se acopló un aparato de destilación de trayectoria corta y se calentó la mezcla hasta 100°C para la eliminación del metanol. Se monitorizó la reacción mediante la disminución del pico de éster de IR a aproximadamente 1735 cm^{-1} y finalizó tras 3
65 horas.

Tras enfriar hasta temperatura ambiente, se disolvió el aceite en metanol y se agitó con 500 ml de Amberlite® IR-120 durante 1 hora para neutralizar el metóxido de sodio. Se filtró la disolución y entonces se agitó con 100 ml de resina Amberlyst A-26® (forma de hidróxido). Se filtró la mezcla, y se lavó la resina meticulosamente con metanol. Entonces se eliminó el disolvente a granel a vacío en un evaporador rotatorio, y se colocó el aceite resultante en un sistema Kugelrohr para eliminar el 2-(etilamino)etanol en exceso residual y el disolvente a una temperatura de 30°C y una presión de 0,04 a 0,2 Torr.

El peso final del producto era de 181,85 gramos, dando un rendimiento de aproximadamente el 85%. El índice de hidroxilo era de 351,5. El pico de IR a 1620 cm^{-1} es indicativo de una estructura de amida. La espectroscopía de RMN de protón no muestra pruebas de triglicérido. Los picos de RMN en la región de 3,3-3,6 ppm son indicativos de funcionalidad de beta-hidroximetilamida y son característicos de la rotación impedida de amidas consecuente con estas estructuras de amida.

Los productos de amidoalcohol o amida-poliol obtenidos a partir de este procedimiento general eran transparentes y de color naranja y tenían viscosidades moderadas. Se realizaron reacciones análogas en las que el aminoalcohol usado era dietanolamina, diisopropanolamina, N-metiletanolamina y etanolamina.

Ejemplo 6

Este ejemplo muestra un procedimiento a baja temperatura para preparar los ésteres metílicos de aceite de semilla de soja transesterificado con metanol.

Se pesó Soycclear® (10,0 g; 0,01 moles; 0,10 moles de sitios reactivos de dobles enlaces) en un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 500 ml. Se añadieron al matraz un agitador magnético, metanol (150 ml), cloruro de metileno (150 ml) y dietileterato de trifluoruro de boro (3,25 ml; 0,03 moles). Se acoplaron al matraz de fondo redondo un termómetro, un tubo rociador y un condensador (con una entrada de gas acoplada a un burbujeador que contenía yoduro de potasio al 1% en peso en disolución de almidón al 1% en peso). Se colocó el matraz en un baño de nieve carbónica-acetona sobre una placa de agitación magnética para mantener la temperatura a -68°C. Se añadió ozono a través de un tubo rociador a la mezcla durante 1 hora en la que la disolución se había vuelto de color azul. Se retiraron entonces el tubo rociador y el baño, y se dejó calentar la disolución hasta temperatura ambiente. Una vez a temperatura ambiente, se tomó una muestra que mostraba que todos los dobles enlaces se habían consumido. En este momento, se añadió peróxido de hidrógeno al 50 por ciento (10 ml) a la disolución, se colocó un manto de calentamiento bajo el matraz y se sometió a reflujo la muestra durante 2 horas. La toma de muestras reveló los productos deseados. Entonces se trató la mezcla mediante reparto en cloruro de metileno-agua en el que el cloruro de metileno se lavó con bicarbonato de sodio al 10% y sulfito de sodio al 10% (para reducir el peróxido de hidrógeno sin reaccionar) hasta que la mezcla era tanto neutra como no daba respuesta con tiras indicadoras de peróxido. Entonces se secó la disolución con sulfato de magnesio y se filtró. Se purificó el producto mediante destilación de trayectoria corta dando rendimientos moderados.

Ejemplo 7

Este ejemplo muestra un procedimiento para preparar los ésteres metílicos de aceite de semilla de soja transesterificado con metanol (mostrado en la figura 4).

Se pesó aceite de semilla de soja (128,0 g; 0,15 moles; 1,74 moles de sitios reactivos de dobles enlaces más sitios reactivos de triglicérido) en un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 500 ml. Se añadieron al matraz un agitador magnético, metanol (266 ml) y ácido sulfúrico al 99 por ciento (3,0 ml; 0,06 moles). Se acoplaron al matraz de fondo redondo un termopar y un condensador. Se colocaron un manto de calentamiento y una placa de agitación bajo el matraz y se sometió a reflujo la mezcla durante 3 horas (en las que la mezcla heterogénea se hizo homogénea). Entonces se reemplazó el manto de calentamiento por un baño de agua para mantener la temperatura a aproximadamente 20°C. Se acopló un tubo rociador al matraz y se acopló al condensador una entrada de gas con un burbujeador que contenía yoduro de potasio al 1% en peso en disolución de almidón al 1% en peso. Se añadió ozono a través de un tubo rociador a la mezcla durante 14 horas. Entonces se reemplazó el baño de agua por un manto de calentamiento, y se elevó la temperatura hasta 45°C. Se detuvo el ozono tras 7 horas, y se sometió a reflujo la disolución durante 5 horas. Entonces se reinició el ozono y se roció a la mezcla durante 13 horas más a 45°C. Entonces se sometió a reflujo la mezcla 2 horas más. La toma de muestras mostró reacción completa al 99,3%. Entonces se trató la mezcla con reparto en cloruro de metileno-agua en el que el cloruro de metileno se lavó con bicarbonato de sodio al 10% y sulfito de sodio al 5% (para reducir el peróxido de hidrógeno sin reaccionar) hasta que la mezcla era tanto neutra como no daba respuesta con tiras indicadoras de peróxido. Entonces se secó la disolución con sulfato de magnesio y se filtró. Se purificó el producto mediante destilación de trayectoria corta obteniendo 146,3 g de líquido de color amarillo claro y transparente. La destilación inicial del metanol y la extracción continuada de todas las fases acuosas con cloruro de metileno podría haber mejorado este rendimiento.

65

Ejemplo 8

Este ejemplo ilustra la amidificación de ésteres metílicos con ácidos grasos escindidos sin el uso de catalizador.

5 Se añadieron ésteres metílicos de aceite de semilla de soja transesterificado con metanol (20,0 g; el producto de ozonólisis de éster metílico de soja en metanol descrito en la primera etapa del ejemplo 5) a 25,64 g (2 equivalentes) de etanolamina y 5 ml de metanol. Se calentó la mezcla hasta 120°C en un matraz acoplado a un aparato de destilación de trayectoria corta durante la noche a presión ambiental. Por tanto, el tiempo de reacción era algo inferior a 16 h. Se mostró que la reacción era completa por la pérdida del pico de éster a 1730 cm⁻¹ en sus espectros infrarrojos. Se eliminó la etanolamina en exceso mediante destilación a vacío.

Ejemplo comparativo 9

15 Este ejemplo muestra la amidificación de ácidos grasos en los sitios de la estructura principal de triglicérido tal como se muestra en la figura 7; no se encuentra dentro del alcance de la invención reivindicada en el presente documento.

La amidificación de la estructura principal de ésteres puede realizarse no sólo usando ácidos de Lewis y ácidos de Bronsted, sino también usando bases tales como metóxido de sodio.

20 Se hicieron reaccionar 100,0 g de aceite de semilla de soja con 286,0 g de dietanolamina (2 equivalentes) disueltos en 200 ml metanol, usando 10,50 g de metóxido de sodio como catalizador. La reacción era completa tras calentar la mezcla de reacción a 100°C durante tres horas durante las cuales se recogió el metanol mediante destilación de trayectoria corta. Se purificó la mezcla de reacción mediante reparto en acetato de etilo/agua para producir el producto deseado en un rendimiento de aproximadamente el 98%. La espectroscopía de RMN de protón indicó una pureza de aproximadamente el 98% siendo el resto ésteres metílicos.

Esta reacción también puede realizarse pura, pero el uso de metanol potencia la solubilidad y reduce los tiempos de reacción.

30 La reacción puede realizarse libre de catalizador, pero más lenta, con una amplia gama de aminas. Véase el ejemplo 8.

Ejemplo comparativo 10

35 Este ejemplo muestra el uso de ácidos grasos amidificados en la estructura principal de triglicérido (amidas de soja) para producir materiales de éster/amida de soja híbridos tales como los mostrados en la figura 11.

40 Amidas de soja (ácidos grasos amidificados en la estructura principal de triglicérido tal como se describe en el ejemplo comparativo 9) pueden convertirse en una serie de amida/éster híbridos con respecto al componente de azelato. Se ozonizó dietanolamida de aceite de semilla de soja (200,0 g; del ejemplo comparativo 9) durante 26 horas a 15-25°C en presencia de 500 g de propilenglicol usando 1 litro de cloroformo como disolvente y 51,65 ml de dietileterato de trifluoruro de boro. Tras el tratamiento con ozono, se sometió a reflujo la disolución durante 1,5 horas. Se neutralizó la mezcla de reacción agitando la mezcla durante 3 horas con 166,5 g de carbonato de sodio en 300 ml de agua. Se colocaron estas disoluciones en un embudo de decantación de 6 litros que contenía 1350 ml de agua. Se eliminó la fase de cloroformo y se reextrajo la fase de agua con 1325 ml de acetato de etilo. Se combinaron las fases de acetato de etilo y cloroformo, se secaron con sulfato de magnesio y entonces se filtraron. Se eliminó el disolvente en un evaporador rotatorio y se colocó en un aparato de destilación de trayectoria corta Kugelrohr durante 2,5 horas a 30°C a 0,17 Torr. Este procedimiento produjo 289,25 g de material, lo que constituye un rendimiento del 81%. El índice de hidroxilo obtenido en el material era de 343,6.

45 Para ilustrar la estructura química de esta mezcla, sólo el componente de azelato resultante (el componente principal) tendría funcionalidad etanolamida en un extremo y el éster de propilenglicol en el otro extremo. (Este producto podría amidificarse entonces adicionalmente con una amida diferente para crear un sistema de amida híbrido tal como el de la figura 10 E).

Ejemplo comparativo 11

Este ejemplo muestra la amidificación de derivados de aceite de semilla de soja para aumentar el índice de hidroxilo.

60 Puede aplicarse amidificación a derivados de aceite, tales como aceite de semilla de soja hidroformilado y aceite de semilla de soja epoxidizado hidrogenado, para aumentar el índice de hidroxilo y la reactividad.

65 Se amidificó aceite de semilla de soja epoxidizado hidrogenado (257,0 g) con 131 g de dietanolamina con 6,55 g de metóxido de sodio y 280 ml de metanol usando el procedimiento de amidificación y purificación descrito para la amidificación de ésteres en el ejemplo comparativo 9. Se purificó el producto mediante reparto en acetato de etilo/agua. Cuando se usó dietanolamina, el rendimiento era del 91% y el producto tenía un índice de hidroxilo

teórico de 498.

Este producto tiene tanto grupos hidroxilo primarios (de la estructura de dietanolamida) como grupos hidroxilo secundarios a lo largo de la cadena de ácido graso.

5

Ejemplo 12

Este ejemplo muestra la transesterificación de ésteres de mono-alcohol de aceite de semilla de soja (ésteres metílicos y etílicos) con glicerina para formar principalmente monoglicéridos de aceite de semilla de soja (ilustrado en la figura 6).

10

Se añadieron 8 g de ésteres etílicos de soja (producto de ozonólisis y reflujo de aceite de semilla de soja en etanol con estructuras individuales análogas a las mostradas en la figura 4) a 30,0 g de glicerina, etanol (30 ml) y ácido sulfúrico al 99% (0,34 ml). Se calentó la mezcla hasta 120°C en un aparato de destilación de trayectoria corta durante 6,5 horas. Se analizó la reacción usando espectroscopía de RMN que mostró aproximadamente un 54% de producto de glicérido y siendo el resto material de partida de éster etílico. Se añadió dietileterato de trifluoruro de boro (0,1 ml), y se calentó la disolución hasta 120°C durante 5 horas. Se analizó la reacción mediante espectroscopía de RMN que indicó la presencia de aproximadamente un 72% de producto de glicérido total siendo el resto el material de partida de éster etílico.

15

20

En otro experimento, se añadieron 30,0 g de ésteres metílicos de soja (producto de ozonólisis y reflujo de aceite de semilla de soja en metanol usando ácido sulfúrico como catalizador tal como se ilustra en la figura 4) a 96,8 g de glicerina, metanol (50 ml) y 7,15 g de metóxido de sodio (mostrado en la figura 6). Se calentó la mezcla hasta 100°C durante 15,5 horas en un aparato de destilación de trayectoria corta, y se elevó la temperatura hasta 130°C durante 2 h, aplicándose vacío durante los 2 minutos finales de calentamiento. Se analizó la reacción mediante espectroscopía de RMN que mostró un 55% de producto de glicérido total siendo el resto materiales de partida de éster metílico.

25

Recubrimientos

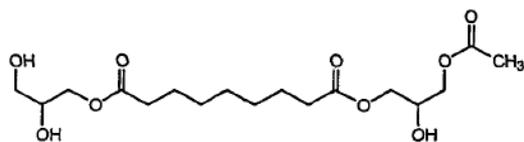
30

Pueden prepararse recubrimientos de poliuretano y poliéster usando los éster-alcoholes, éster-poliolés, amidoalcoholes y amida-poliolés de la presente invención y haciéndolos reaccionar con poliisocianatos, poliácidos o poliésteres.

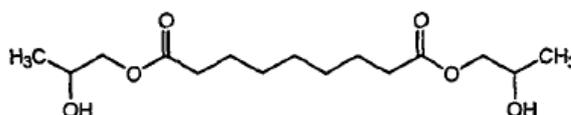
35

Se prepararon varios recubrimientos con diversos poliolés usando di y triisocianatos específicos, y mezclas de los mismos. Estos recubrimientos se han sometido a prueba con respecto a la flexibilidad (flexión con mandril cónico), resistencia química (fricciones con MEK dobles), adhesión (adhesión de trama cruzada), resistencia al impacto (impacto directo e indirecto con peso de 80 lb), dureza (medida mediante la escala de dureza de lápiz) y brillo (medido con un medidor de brillo especular fijado a 60°). Las siguientes estructuras son justo el componente de azealato de alcoholes híbridos de éster, amida y éster/amida seleccionados, con su correspondiente funcionalidad hidroxilo, que se prepararon y sometieron a prueba.

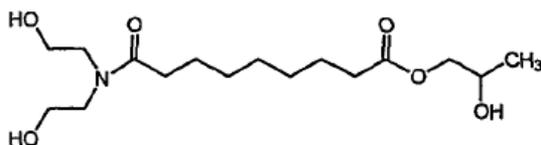
40



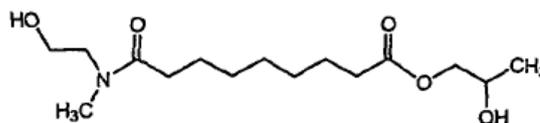
"Monoglicéridos" de aceite de semilla de soja con extremos ocupados con acetato
Funcionalidad hidroxilo aproximadamente 3



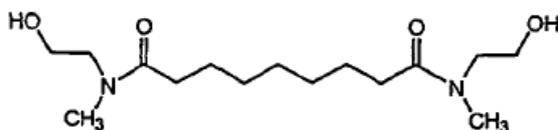
Ésteres de propilenglicol de aceite de semilla de soja
Funcionalidad hidroxilo aproximadamente 2



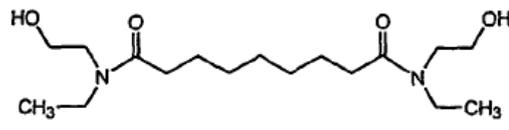
Ésteres de propilenglicol de dietanolamida mixtos de aceite de semilla de soja
Funcionalidad hidroxilo aproximadamente 3



Éster de propilenglicol de N-metiletanolamina mixto de aceite de semilla de soja
Funcionalidad hidroxilo aproximadamente 2



N-metiletanolamida de aceite de semilla de soja
Funcionalidad hidroxilo 2



N-etiletanolamida de aceite de semilla de soja
Funcionalidad hidroxilo 2

Se usaron los siguientes isocianatos comerciales (con nombres comerciales, abreviaturas y funcionalidad isocianato) en los recubrimientos de trabajo: 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI, difuncional); Isonate 143L (MDI modificado con una carbodiimida, trifuncional < 90°C y difuncional a > 90°C); Isobond 1088 (un derivado de MDI polimérico); Bayhydur 302 (Bayh. 302, un trímero de 1,6-diisocianato de hexametileno, trifuncional); y 2,4-diisocianato de tolueno (TDI, difuncional).

Se curaron inicialmente los recubrimientos a 120°C durante 20 minutos usando dilaurato de dibutilestano al 0,5%, pero resultó evidente que el curado a 163°C durante 20 minutos daba recubrimientos con superiores prestaciones de modo que se adoptó el curado a la temperatura superior. Un lápiz de dureza mínima necesario para recubrimientos de uso general es HB y una dureza de 2H es suficientemente dura como para usarse en muchas aplicaciones en las que se requiere alta dureza. Se valora un brillo alto en los recubrimientos y lecturas del brillo a 60° de 90-100° se considera que son "muy buenas" y lecturas del brillo a 60° que se aproximan a 100° coinciden con las requeridas para acabados de "clase A".

Ejemplo 13

Recubrimientos a partir de monoglicéricos de aceite de semilla de soja con los extremos parcialmente ocupados con acetato (y no ocupados)

Se prepararon recubrimientos de poliuretano a partir de tres muestras con los extremos parcialmente ocupados con acetato diferentes que tenían diferentes índices de hidroxilo tal como se especifica en la tabla 1 y se examinaron numerosas combinaciones de isocianatos.

Cuando se usa el lote de polioli 51056-66-28, la mayoría de los recubrimientos se prepararon a partir de mezclas de Bayhydur 302 y MDI y se determinó que se obtenían recubrimientos bastante buenos cuando se subindexaba con estas mezclas de isocianato (indexación de 0,68-0,75). Dos de los mejores recubrimientos se obtuvieron a una razón 90:10 de Bayhydur 302:MDI en la que se obtuvieron valores de dureza de lápiz de F y H (fórmulas 12-2105-4 y 12-2105-3). También se obtuvo un recubrimiento muy bueno cuando se hizo reaccionar 51056-66-28 con una razón 50:50 de Bayhydur 302:MDI. El hecho de que estos buenos recubrimientos pudieran obtenerse cuando se subindexaba el isocianato en aproximadamente el 25% podría resultar del hecho de que cuando el polioli aproximadamente trifuncional reacciona con isocianatos con funcionalidad >2, se establece una estructura suficientemente reticulada proporcionando buenas propiedades de recubrimiento dejando al mismo tiempo alto de la funcionalidad polioli sin reaccionar.

El lote de polioli 51056-6-26, que tiene un índice de hidroxilo algo inferior que 51056-66-28, se hizo reaccionar principalmente con mezclas de Bayhydur 302, Isobond 1088 e Isonate 143L con indexación de isocianato de 0,9-1,0. Tal como puede observarse, se obtuvieron algunos recubrimientos muy buenos, siendo las fórmulas 2-0206-3 y 2-2606-1 (razón 10:90 de Bayhydur 302:Isobond 1088) dos de los mejores recubrimientos obtenidos.

Se formuló una muestra de polioli 51056-6-26 con una mezcla 2:1 de TDI y Bayhydur 302 sin disolvente y la viscosidad era tal que esta mezcla se aplicaba bien a superficies con una pistola de aire tipo sifón habitual sin requerir ningún disolvente orgánico. Este recubrimiento se curaba bien pasando al mismo tiempo todas las pruebas de prestaciones y tenía un brillo a 60° de 97°. Tales formulaciones de polioli/ isocianato que no contenían ningún VOC podrían ser importantes porque la formulación de tales mezclas para recubrimientos por pulverización sin usar disolventes orgánicos es de alto valor pero difícil de lograr.

El lote de polioli 51056-51-19 tenía un índice de hidroxilo apreciablemente inferior que los de los lotes de polioli 51056-66-28 o 51056-6-26 debido a un procedimiento de tratamiento final diferente. Se hizo reaccionar este polioli principalmente con mezclas de Bayhydur 302 y MDI. Las fórmulas 2-2606-7 (Bayhydur 302:MDI 90:10 e indexado a 1,0) dieron un recubrimiento inferior en cuando a dureza en comparación con la del polioli 51056-66-28 cuando se hizo reaccionar con la misma composición de isocianato, pero subindexada (fórmula 12-2105-4).

Se obtuvo un recubrimiento usando monoglicéridos de aceite de semilla de soja con extremos no ocupados (51290-11-32) que tenían un índice de hidroxilo de aproximadamente 585. Se preparó este recubrimiento mediante reacción con una razón 50:50 de Bayhydur 302:MDI (fórmula 3-0106-1) usando indexación de aproximadamente 1,0 y tenía una dureza de lápiz de 2H y un brillo a 60° de 99°. Este recubrimiento se clasificó como uno de los mejores recubrimientos globales preparados.

Ejemplo 14

Recubrimientos a partir de ésteres de propilenglicol de aceite de semilla de soja

Se muestran los datos de preparación y prestaciones de los ésteres de propilenglicol de aceite de semilla de soja en la tabla 2. Se evaluaron significativamente menos composiciones de isocianato en comparación con los monoglicéricos de aceite de semilla de soja descritos en la tabla 1. Las composiciones de isocianato que se evaluaron con estos ésteres de propilenglicol no correspondían a las mejores composiciones evaluadas con los glicéridos puesto que los datos favorables en la tabla 1 se obtuvieron tras iniciarse las pruebas con ésteres de propilenglicol de aceite de semilla de soja.

La fórmula de recubrimiento 1-2306-5 era una de las que tenía mejores prestaciones de las composiciones de isocianato/éster de propilenglicol que empleaban una razón 90:10 de Isobond 1088:Bayhydur 302, con una indexación de isocianato de 1,39. Un área de prueba que requería mejora era que su dureza de lápiz era sólo HB. Esta composición de isocianato es la misma que los dos recubrimientos de glicérido de altas prestaciones, fórmulas 2-2606-1 y 2-2606-3, pero éstas tenían valores de indexación de isocianato de 1,0 y 0,90, respectivamente. El hecho de que estos recubrimientos que contienen glicéridos tuviesen mejores propiedades de rendimiento se debe probablemente a esta diferencia de indexación. La fórmula de recubrimiento 1-2306-4 era otro recubrimiento de prestaciones relativamente altas a partir de propilenglicol que también se derivaba de Isobond 1088 y Bayhydur 302 (con una indexación de isocianato de 1,39) pero su dureza de lápiz era también HB.

Ejemplo 15

Recubrimientos derivados de aceite de semilla de soja que contienen componentes de hidroxietilamida

Se muestran los datos de preparación y prestaciones de esta clase de derivados de poliuretano en la tabla 3.

Dietanolamida de aceite de semilla de soja (estructura principal)-ésteres de propilenglicol

Un 100% de Bayhydur 302 dio un mejor recubrimiento en cuanto a dureza con polioli 51056-95-28 cuando la indexación de isocianato era de 1,00 en comparación con 0,44 (fórmulas 2-2606-3 en comparación con 1-2606-1). El uso de un 100% de Isonate 143L e Isobond 1088 con indexación de isocianato de 1,00 dio recubrimientos inferiores en comparación con el uso de Bayhydur 302.

También se preparó una composición de poliuretano con polioli 51056-95-28 usando una composición 2:1 de 2,4-TDI: Bayhydur 302 y se añadió un 10% de un poliéster altamente ramificado como agente de "endurecimiento". Este recubrimiento pasó todas las pruebas de prestaciones y tenía una dureza de lápiz de 5H y una dureza a 60° de 115°. Estos resultados indican fuertemente que el uso de cantidades muy pequeñas de tales agentes de endurecimiento potenciará significativamente las prestaciones de recubrimientos de poliuretano no sólo preparados a partir de estos recubrimientos que contienen hidroxietilamida, sino también los recubrimientos a base de glicéridos y a base de propilenglicol.

N-metiletanolamida de aceite de semilla de soja (estructura principal)-ésteres de propilenglicol

El uso de Bayhydur 302:MDI 50:50 con indexación de isocianato de sólo 0,57 dio buenos resultados de recubrimiento con un brillo a 60° excepcional de 101° pero la dureza de lápiz del recubrimiento era sólo HB.

Aceite de semilla de soja completamente amidificado con N-metiletanolamina

El uso de un 100% de Isonate 143L con una indexación de isocianato de 0,73 dio un recubrimiento que obtenía buenos resultados en las pruebas excepto porque tenía escasa resistencia química (basándose en fricciones con MEK) y sólo tenía una dureza de lápiz de HB.

Tabla 1. Resultados de las pruebas de recubrimientos de poliuretano ^a preparados a partir de "monoglicérido" de aceite de semilla de soja con extremos ocupados con acetato													
Muestra LRB ^b /código de fórmula	Razón de NCO/OH // de temp. de curado (°C)	Porcentaje de isocianato			Resultados de las pruebas de recubrimientos							Brillo a 60°	
		MDI	Isonate 143L	Isobond 1088	Bayh. 302	Flexión con mandril cónico	Fricción con MEK (100)	Adhesión de trama cruzada	Impacto directo (80 lb)	Impacto inverso (60 lb)	Dureza de lápiz ^c		Residuo pegajoso, huella digital
51056-66-28/ 12-2105-10	0,75// 120				100	P	P (SI dull)	P	P	P	P	-	-
51056-66-28/ 12-21052	0,75// 163				100	P	(Dullied)	P	P	P	P	-	-
51056-66-28/ 12-2105-12	0,75// 120	10			90	P	P	P	P	P	P	-	94,1
51056-28/ 12-2105-3	0,68// 163	10			90	P	P	P	P	P	P	-	101,0
51056-66-28/ 12-2105-4 **	0,75// 163	10			90	P	P	P	P	P	P	-	89,0
51056-65-28/ 12-2105-14	0,75// 120	30			70	P	P (SI dull)	P	P	P	P	-	-
51056-66-28/ 12-2105.6	0,75// 163	30			70	P	P	P	P	P	P	-	-
51056-66-28/ 12-2105-16	0,75// 120	50			50	P	F	P	P	P	P	-	-
51056-66-28/ 12-2105-7	0,68// 163	50			50	P	P	P	P	P	P	-	-
51056-66-28/ 12-2105-8	0,75// 163	50			50	P	P	P	P	P	P	-	-
51290-11-32 d/ 3-0106-1**	1,00// 163	50			50	P	P	P	P	P	P	-	90,2
51056-51-19/ 1-1906-2	1,22// 163				100	P	P	P	P	P	P	Ninguno	98,9

51056-51-19/ 2-2606-2	1,0// 163°C				100	P	P	P	P	P	4B	Muy ligero	82,6
51056-51-19/ 2-2606-7	1,0// 163°C	10			90	P	P	P	P	P	4B	Ninguno	76
51059-51-19/ 2-2706-3	0,90// 163°C	10			90	P	P	P	P	P	HB	Muy ligero	79,9
51056-51-19/ 2-2606-8	1,0// 163°C		100			P	F a 5	F (80%)	P	P	HB	Ninguno	97,7
51056-51-19/ 2-2606-9	1,0// 163°C	100				F P	F a 10	F (40%)	F P (40)	P	4B	Ninguno	98,7
55290-26/ 2- 0206-1	0,90// 163°C				100	P	P	P	P	P	4B	Ligero	-
51290-26/ 2- 0206-2	0,90// 163°C			50	50	P	P	P	P	P	HB	Ninguno	94,0
51290-6-26/ 2- 0206-3 **	0,90// 163°C			90	10	P	P	P	P	P	H	Ninguno	96,2
51290-6-26/ 2- 2606-1 **	1,0// 163°C			90	10	P	P	P	P	P	2H	Ninguno	96,6
51290-6-26/ 2- 0206-4	0,90// 163°C		50		50	P	P	P	P	P	HB	Ninguno	97,0
51290-6-26/ 2- 0206-5	0,90// 163°C		90		10	P	F a 6	P	P	P	HB	Ninguno	-

(a) Los recubrimientos tienen 1,5-2,0 milésimas de mm de grosor (secados y curados con dilaurato de dibutilestaño al 0,5% (de la composición total) durante 20 minutos. (b) Índices de hidroxilo: 51056-66-28 (288), 51056-51-19 (215), 51920-6-26 (250). (c) Escala de dureza de lápiz: (lo más blando) 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H hasta 9H (lo más duro). (d) 51290-11-32: Monoglicérido con extremos no ocupados que tiene un índice de hidroxilo de aproximadamente 585. (***) Cuatro de los mejores recubrimientos globales preparados en el trabajo de fase 2.

Tabla 2. Resultados de las pruebas de recubrimientos de poliuretano preparados a partir de ésteres de "todo propilenglicol" de aceite de semilla de soja													
Muestra LRB/ Código de fórmula	Razón de NCO/OH // temp. de curado (°C)	Porcentaje de isocianato				Resultados de las pruebas de recubrimientos							Brillo a 60 grados
		MDI	Isonate 143L	Isobond 1088	Bayh. 3021	Flexión con mandril cónico	Fricciones con MEK (100)	Adhesión de trama cruzada	Impacto directo (80 lb)	Impacto inverso (80 lb)	Dureza de lápiz	Residuo pegajoso, huella digital	
51920-9-25/ 2-2706-7	1,00// 163			100		P	F a 5	P	P	P	B	Ninguno	86,0
52190-9-25/ 1-2306-4	1,39// 163			50	50	P	P (SI dull)	P	P	P	HB	Ninguno	95,6
52190-9-25/ 1-2306-5	1,39// 163			90	10	P	P (SI dull)	P	P	P	HB	Ninguno	-
52190-9-25/ 1-2506-1	1,39// 163		100			P	F a 7	F 40%	F	F	5B	Ninguno	-
51920-9-25/ 2-2606-6	1,00// 163		100			P	F a 5	P	P	P	5B	Muy ligero	98,4
52190-9-25/ 1-2506-2	1,39// 163		50	50		F	F a 7	F 60%	F	F	5B	Ninguno	-
51920-9-25/ 2-2606-11	1,00// 163				100	La película era	demasiado pegajosa	para someterse a pruebas					
51920-9-25/ 2-2606-12	1,00// 163	100				P	F a 5	P	P	P	5B	Muy ligero	96,2
a) Los recubrimientos tienen 1.5-2.0 milésimas de mm de grosor (secos) y se curan con dilaurato de dibutilestaño al 0.5% (de la composición total) durante 20 minutos, (b) Índice de hidroxilo de 52190-9-25: 201 (c) escala de dureza de lápiz: (lo más blando) 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H hasta 9H (lo más duro).													
Resultados de las pruebas de recubrimientos de poliuretanos^a preparados a partir de derivados de hidroxietilamida de aceite de semilla de soja													
Muestra LRB/	Razón de NCO/OH //	Porcentaje de		Resultados de las pruebas de recubrimientos									
			isocianato										

código de fórmula	temp. de curado (°C)	MDI	Isonate 143L	Isobond 1088	Bayh. 302	Flexión con mandril cónico	Fricciones con MEK (100)	Adhesión de trama cruzada	Impacto directo (80 lb)	Impacto inverso (80 lb)	Dureza de lápiz	Residuo pegajoso, huella digital	Brillo a 60 grados
Dietanolamida de aceite de semilla de soja (estructura principal)-ésteres de propilenglicol													
51056-95-28/2-2706-5	1,00// 163		100			P	F a 15	F (40%)	F	P	HB	Ninguno	98
51056-95-28/1-2606-1	0,44// 163	Comparar con 12-2105-17)			100	P	P	P	P	P	HB	Muy ligero	
51056-95-28/2-2606-3	1,00// 163				100	P	P	P	P	P	F	Ninguno	86,3
51056-95-28/2-2606-10	1,00// 163	100				F	P	F (60%)	P	P	HB	Ninguno	102,7
51056-95-28/2-2706-6	1,00// 163			100		F	F a 80	F (65%)	P	P	HB	Ninguno	71,6
51056-95-28/1-2706-2	0,44// 163		50	50		P	F a 10	P (90%)	P	P	HB	Ninguno	
51056-95-28/1-2706-4	0,44// 163		25	25	50	P	F a 7	P	P	P	5B	Ninguno	
51056-95-28/1-2706-5	0,44// 163		37,5	37,5	25	P	F a 10	P	P	P	4B	Ninguno	
N-metil de aceite de semilla de soja (estructura principal)-ésteres de propilenglicol													
51056-73-31/12-1505-5	0,57// 163	50			50	P	P	P	P	P	HB	Ninguno	101,0
51056-73-31/1-0506-2	0,63// 163		100			P	F a 5	P	P	P	5B	Ninguno	
Resultados de las pruebas de recubrimientos de poliuretano ^apreparados a partir de derivados de hidroxietilamida de aceite de semilla de soja													
Muestra LRB/	Razón de NCO/OH //	Porcentaje de	Isocianato	Resultados de las pruebas de recubrimientos									

Código de fórmula	temp. de curado (°C)	MDI	Isonate 143L	Isobond 1088	Bayh. 302	Flexión de mandril cónico	Fricciones con MEK (100)	Adhesión de trama cruzada	Impacto directo (80 lb)	Impacto inverso (80 lb)	Dureza de lápiz	Residuo pegajoso, huella digital	Brillo a 60 grados
51056-73-31/1-0506-4	0,63// 163	10	90			P	F a 5	P	P	P	5B	Ninguno	
Ésteres metílicos de SBO completamente amidificados con N-metiletanolamina													
51056-79-33/1-1006-1	0,73// 163					P	F a 5	P	P	P	HB	Ninguno	
51056-79-33/1-1006-2	0,73// 163	10	90			P	F a 5	P	P	P	HB	Ninguno	

a) Los recubrimientos tienen 1,5-2,0 milésimas de mm de grosor (secos) y se curan con dilaurato de dibutilestaño al 0,5% (de la composición total) durante 20 minutos.
 (b) Índices de hidroxilo: 51056-95-28 (343), 51056-73-31 313), 51056-79-33 (291). (c) Escala de dureza de lápiz: (lo más blando) 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H hasta 9H (lo más duro).

5 Pueden prepararse espumas de poliuretano usando los éster-alcoholes, éster-poliholes, amidoalcoholes y amida-
poliholes de la presente invención y haciéndolos reaccionar con poliisocianatos. Los métodos de preparación de la
presente invención permiten un intervalo de funcionalidades hidroxilo que permitirá que los productos se ajusten a
diversas aplicaciones. Por ejemplo, funcionalidad superior da espumas más rígidas (más reticulación), y
funcionalidad inferior da espumas más flexibles (menos reticulación).

10 Aunque las formas de la invención en el presente documento dadas a conocer constituyen realizaciones preferidas
en la actualidad, muchas otras son posibles. No se pretende en el presente documento mencionar todas las posibles
formas equivalentes o ramificaciones de la invención, que se define según las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Método para producir un éster que comprende:
 - 5 (A) hacer reaccionar un aceite biológico, derivado de aceite, o aceite modificado con ozono y alcohol en exceso a una temperatura de entre -80°C y 80°C para producir productos intermedios; y
 - 10 (B) someter a reflujo los productos intermedios o hacer reaccionar adicionalmente a una temperatura inferior a la de reflujo, en el que se producen ésteres a partir de los productos intermedios en sitios de doble enlace; y sustancialmente todos los ácidos grasos se transfieren a ésteres en los sitios de glicérido de ácido graso.
2. Método según la reivindicación 1, en el que el aceite biológico, derivado de aceite, o aceite modificado se hace reaccionar en presencia de un catalizador de ozonolisis.
- 15 3. Método según la reivindicación 2, en el que el catalizador de ozonolisis se selecciona de ácidos de Lewis y ácidos de Bronsted.
4. Método según la reivindicación 3, en el que el catalizador de ozonolisis se selecciona de trifluoruro de boro, tricloruro de boro, tribromuro de boro, haluros de estaño, haluros de aluminio, zeolitas, tamices moleculares, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido acético, e hidrácidos halogenados, o combinaciones de los mismos.
- 20 5. Método según la reivindicación 3, en el que el catalizador de ozonolisis es un ácido unido a resina.
- 25 6. Método según la reivindicación 1, en el que el aceite biológico, derivado de aceite, o aceite modificado se hace reaccionar a una temperatura en el intervalo de 0°C a 40°C.
7. Método según la reivindicación 1, en el que el aceite biológico, derivado de aceite, o aceite modificado se hace reaccionar en presencia de un disolvente.
- 30 8. Método según la reivindicación 7, en el que el disolvente se selecciona de disolventes de éster, disolventes de cetona, disolventes clorados, disolventes de amida, o combinaciones de los mismos.
- 35 9. Método según la reivindicación 7, en el que el éster es un éster-alcohol y que comprende además hacer reaccionar un grupo hidroxilo en el éster con un disolvente de éster para reducir un índice de hidroxilo del éster-alcohol.
- 40 10. Método según la reivindicación 1, en el que el alcohol es un poliol, y en el que el éster es un éster-alcohol.
11. Método según la reivindicación 10, en el que el poliol se selecciona de glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, etilenglicol, sorbitol, glucitol, fructosa, glucosa, sacarosa, aldosas, cetosas, alditoles, o combinaciones de los mismos.
- 45 12. Método según la reivindicación 1, en el que el alcohol es un monoalcohol.
13. Método según la reivindicación 12, que comprende además añadir un oxidante.
14. Método según la reivindicación 13, en el que el oxidante se selecciona de peróxido de hidrógeno, peroximonosulfato de potasio, ácido de Caro, o combinaciones de los mismos.
- 50 15. Método según la reivindicación 1, en el que el aceite modificado es un aceite que se ha transesterificado para dar ésteres en los sitios de glicérido de ácido graso antes de hacerse reaccionar con el ozono y alcohol en exceso.
- 55 16. Método según la reivindicación 15, en el que el alcohol en exceso usado en la ozonolisis es diferente de un alcohol usado para transesterificar los ésteres en los sitios de glicérido, y en el que se produce un diéster híbrido.
- 60 17. Método según la reivindicación 1, que comprende además amidificar los ésteres para formar amidas.
18. Método según la reivindicación 17, en el que amidificar los ésteres para formar amidas comprende hacer reaccionar un aminoalcohol con los ésteres para formar el amidoalcohol.
- 65 19. Método según la reivindicación 18, en el que amidificar los ésteres para formar amidas incluye un procedimiento seleccionado de calentar la mezcla de éster/aminoalcohol, destilar la mezcla de

éster/aminoalcohol, someter a reflujo la mezcla de éster/aminoalcohol.

5

20. Método según la reivindicación 17, en el que amidificar los ésteres para formar amidas tiene lugar en presencia de un catalizador de amidificación.
21. Método según la reivindicación 20, en el que el catalizador de amidificación se selecciona de trifluoruro de boro, metóxido de sodio, yoduro de sodio, cianuro de sodio, o combinaciones de los mismos.

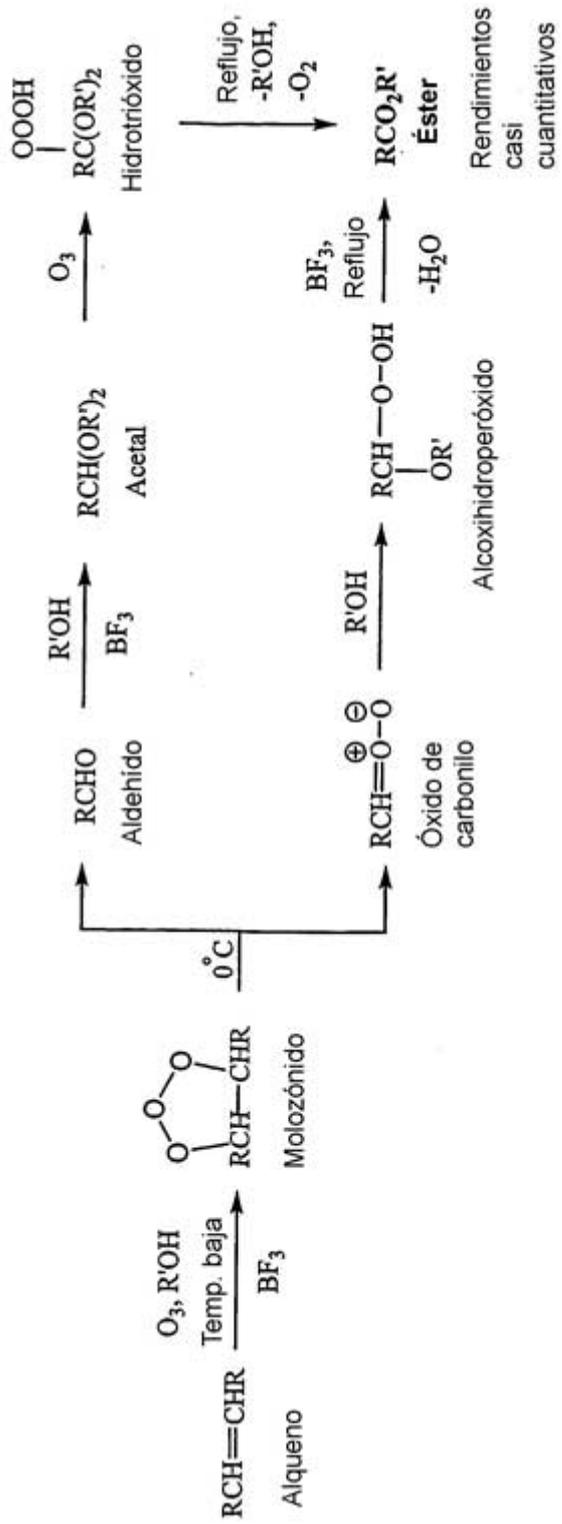
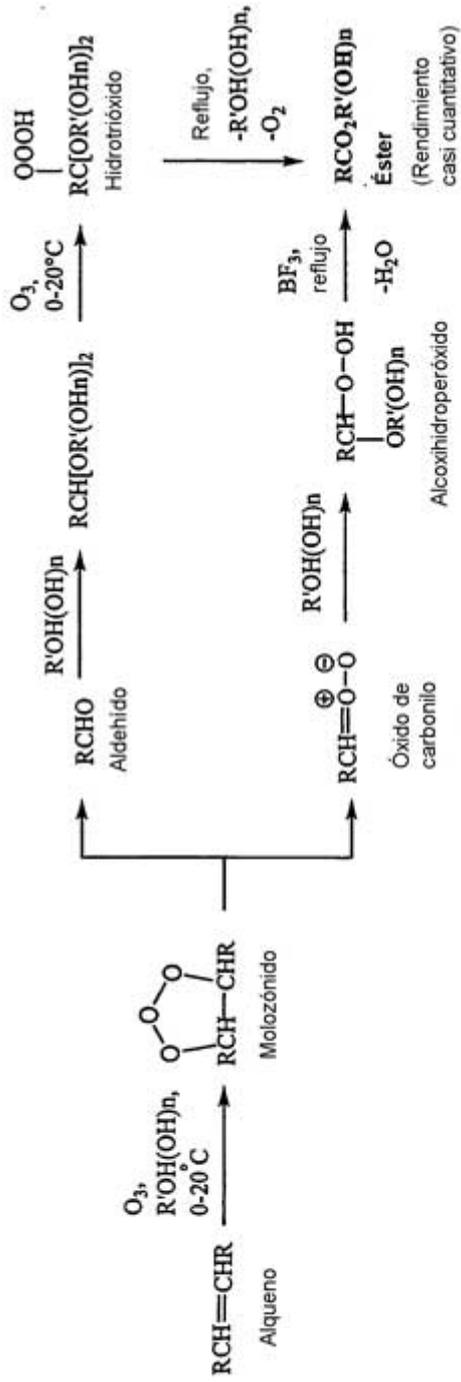


FIGURA 1



Notas: BF_3 se usa normalmente como catalizador en la reacción del aldehído con $\text{R}'\text{OH}(\text{OH})_n$ en la ruta superior.
 El producto final es normalmente un éster-poliol, $\text{RCO}_2\text{R}'(\text{OH})_n$.

FIGURA 2

Transesterificación de aceite de semilla de soja

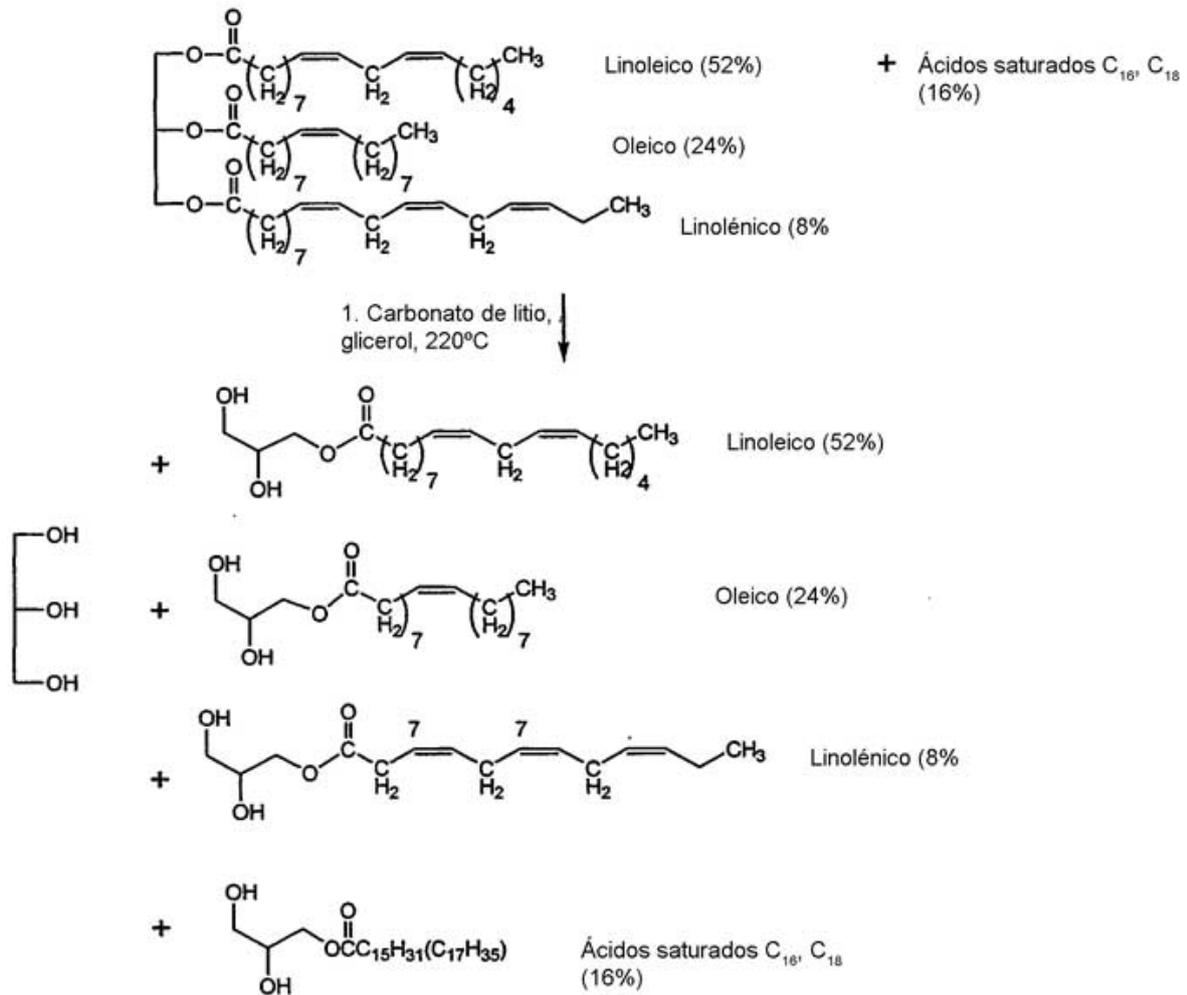
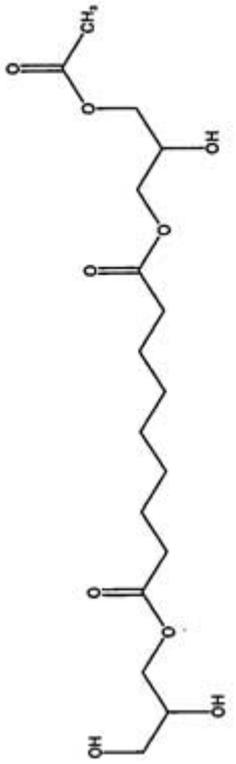
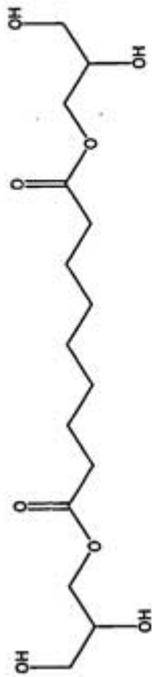


FIGURA 8

Componentes azelaicos principales (C₉) en éster-poliolios de aceite de semilla de soja y polioles mixtos



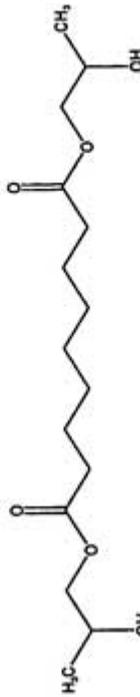
bis(1-Monoglicérido) azelaico con extremos ocupados con acetato
Funcionalidad = 3 B



bis(1-Monoglicérido) azelaico
Funcionalidad = 4 A



Éster de 1-propilenglicol/1-monoglicérido azelaico híbrido
Funcionalidad = 3



bis(1-Éster de propilenglicol) azelaico
Funcionalidad = 2 C

D

FIGURA 9

Amida-polioles azelaicos y amida-polioles híbridos

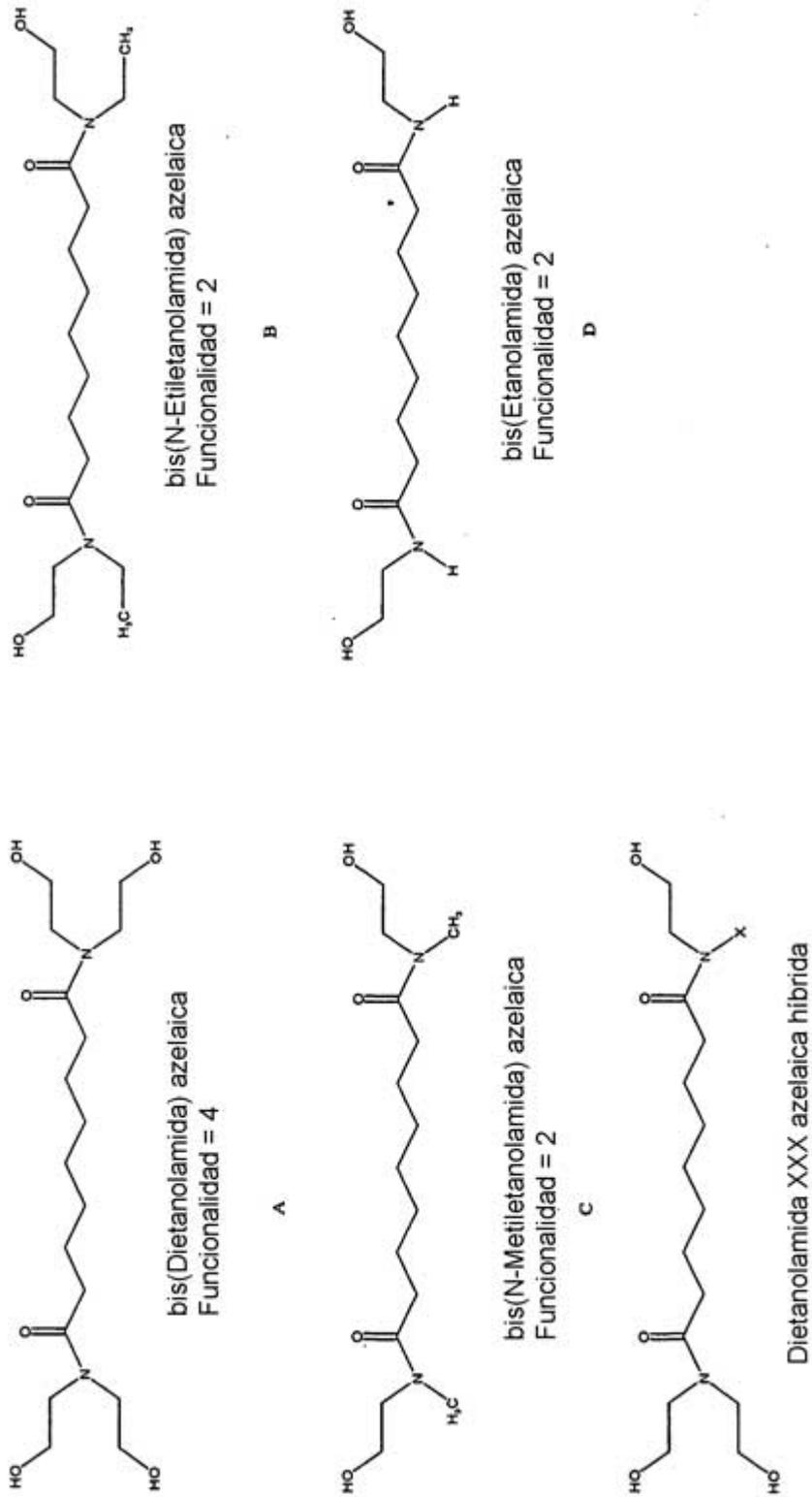
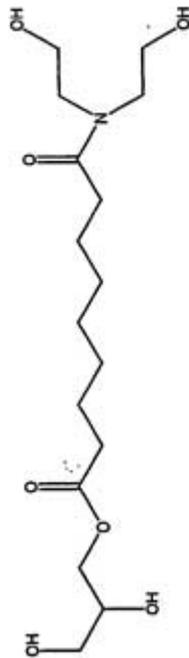


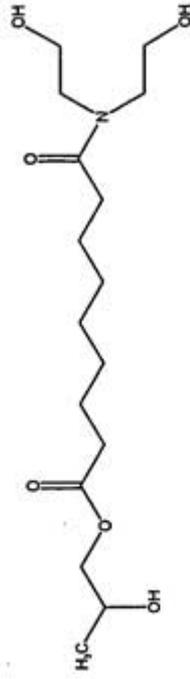
FIGURA 10

Éster y amida-polioles de semilla de soja híbridos



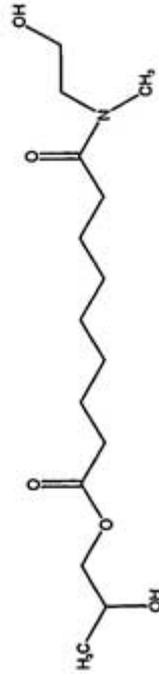
1-Monoglicérido/dietanolamida azelaico híbrido
Funcionalidad = 4

A



Éster de 1-propilenglicol/dietanolamida azelaico híbrido
Funcionalidad = 3

B



1-Propilenglicol/N-metiletanolamida azelaico híbrido
Funcionalidad = 2

C

FIGURA 11