

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 437 749**

51 Int. Cl.:

C07C 29/76 (2006.01)

C07C 67/03 (2006.01)

C08G 63/90 (2006.01)

C07C 67/347 (2006.01)

C08G 63/91 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2010 E 10779195 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2013 EP 2507198**

54 Título: **Decoloración de polioles**

30 Prioridad:

03.12.2009 US 266244 P

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

14.01.2014

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**BABB, DAVID A. y
SCHAEFER, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 437 749 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

Decoloración de polioles

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a polioles. En un aspecto, la invención se refiere a polioles preparados a partir de ésteres metílicos de ácidos grasos hidroximetilados mientras que en otro aspecto, la invención se refiere a la de-coloración de tales polioles.

Antecedentes de la invención

10 Los polioles basados en aceites naturales (NOBP, del inglés Natural oil-based polyols) son típicamente polioles de poliéster o polioles híbridos de poliéter/poliéster, y se derivan al menos parcialmente a partir de triglicéridos de origen vegetal (aceites). Estos aceites consisten mayoritariamente en ácidos grasos de C₁₈ que contienen cada uno de ellos de 0 a 3 sitios de insaturación. Con el fin de fabricar los polioles, se aíslan los ácidos grasos del núcleo de glicerina y se funcionalizan para proporcionar un monómero de éster metílico/alcohol en un proceso que ha sido bien descrito, por ejemplo, en el Documento de Patente de número USP 7.615.658. Los grupos funcionales hidroximetilo se añaden a través de una reacción de hidroformilación seguida por hidrogenación que reduce los aldehídos a alcoholes y los enlaces de carbono insaturados a hidrocarburos saturados.

15 En la etapa final de la producción de los polioles de aceites naturales, los ésteres metílicos hidroximetilados se hacen reaccionar con un iniciador para construir el producto de polioliol acabado. Esta reacción de transesterificación se realiza en presencia de un catalizador ácido de Lewis, por ejemplo, octanoato estannoso, que sirve como catalizador. Durante la polimerización se forman cromóforos orgánicos en el polioliol. Si bien estos tipos de reacciones son raras debido a la naturaleza diluida de los precursores, éstas pueden producir un color no deseado en el polioliol.

20 El color APHA es un patrón de color denominado por la American Public Health Association y está definido por la norma ASTM D1209. Una especificación de color para los productos de polioliol es 40 APHA con algunas aplicaciones de uso final que requieren un color incluso inferior (por ejemplo, menor de (<) 20 APHA). Algunos polioles basados en aceites naturales tienen un color de mayor de (>) 40 APHA a la finalización de la etapa de polimerización.

25 El Documento de Patente de número EP 2 019 088 describe un aparato para la producción de biodiesel. El aparato comprende una unidad de limpieza externa al proceso del flujo del electrolito, un lecho de mezcla para la limpieza de la glicerina, y un intercambiador iónico monodisperso, que se usa en el proceso del flujo y en el lecho de mezcla, y se produce mediante la prepolimerización monodispersa a través de la atomización o del método de suministro por sembrado. Se usa un ácido fuerte, un intercambiador de cationes formador de gel, como el intercambiador iónico. En el lecho de mezcla, se usan un intercambiador de cationes y de aniones entre sí. El lecho de mezcla está presente en un control del aparato o en un aparato individual. El proceso de producción del biodiesel comprende transesterificar los ácidos grasos libres a ésteres de ácidos grasos mediante un catión macroporoso, separar el biodiesel del polioliol, reacondicionar los polioles mediante la unidad de limpieza, y/o reacondicionar el biodiesel para eliminar el polioliol y/o el jabón a través de un ácido fuerte, un intercambiador de cationes macroporoso monodisperso. El intercambiador de iones se regenera en el lecho de mezcla con ácidos o bases minerales débiles.

30 El Documento de Patente de número DE 43 04 468 describe un proceso para la producción de ésteres de polioles de bajo color mediante esterificación de ácidos grasos o de ésteres de glicerina de ácidos grasos en presencia de entre 0,001 a 0,1 % en peso, basado en el ácido graso, de sales de litio con polioles, después de lo cual los polioles se tratan con agentes de blanqueo de una manera conocida. Los materiales son adecuados como aditivos de plásticos.

35 El Documento de Patente de número US 4.942.228 describe la preparación de poliésteres de polioles con un contenido reducido de color mediante transesterificación catalizada con bases de ésteres grasos de alquilo inferior pretratados (es decir, C1-C3) con polioles. El pretratamiento comprende las etapas de poner en contacto los ésteres grasos de alquilo (en estado líquido) con una base de alcóxido, separar los sólidos no disueltos procedentes de los ésteres, y luego destilar los ésteres.

Resumen de la invención

40 Los polioles basados en aceites naturales que son intensos en color, por ejemplo, >40 APHA, se pueden decolorar cuando se exponen a luz visible de alta frecuencia y/o a luz UV de baja frecuencia, con o sin la combinación de calor y/o exposición al aire. La decoloración se puede llevar a cabo de manera eficaz a temperatura ambiente bajo nitrógeno, pero también se puede acelerar calentando el polioliol durante la exposición a la luz, y especialmente se puede acelerar por la exposición al aire u oxígeno mientras se calienta y se expone a la luz. Típicamente, la longitud de onda de la luz está en el intervalo de 250 a 550 nanómetros (nm).

45 En una realización, la invención es un proceso para decolorar un polioliol de aceites naturales, el proceso comprende la etapa de exponer el polioliol a radiación actínica de una longitud de onda de 250 a 550 nanómetros. En una realización, el polioliol se pone en contacto con oxígeno al mismo tiempo que se expone a la radiación actínica. En una

realización, el poliol se expone a la radiación actínica a una temperatura entre la ambiente y 120 °C. En una realización, el poliol se expone simultáneamente a la radiación actínica y al oxígeno a una temperatura entre la ambiente y 120 °C. En una realización, el poliol se deriva de un aceite vegetal.

Breve descripción de los dibujos

5 La Figura 1A es un gráfico de barras que reporta los resultados de la medición del color APHA de la decoloración del poliol bajo barridos de oxígeno y nitrógeno.

La Figura 1B es una representación esquemática de la disposición experimental usada para generar los resultados reportados en la Figura 1A.

10 La Figura 2 es un gráfico de líneas de la decoloración y la desactivación del catalizador concurrentes de un poliol tratado con luz y aire a 55 °C.

Descripción de la realización preferida

Definiciones

15 Salvo que se indique lo contrario, resulte implícito por el contexto, o sea habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en peso y todos los métodos de prueba son actuales a la fecha de presentación de esta descripción.

Los intervalos numéricos en esta descripción son aproximados, y de este modo pueden incluir valores fuera del intervalo a menos que se indique lo contrario. Los intervalos numéricos incluyen todos los valores desde e incluyen los valores inferior y superior, en incrementos de una unidad, siempre que haya una separación de al menos dos unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. A modo de ejemplo, si una propiedad de composición, física u otra, tal como, por ejemplo, peso molecular, viscosidad, etc., es de 100 a 1.000, se pretende que todos los valores individuales, tales como 100, 101, 102, etc., y los sub intervalos, tales como 100 a 144, 155 a 170, 197 a 200, etc., están expresamente enumerados. Para los intervalos que contienen valores que son menores de uno o que contienen números fraccionarios mayores de uno (por ejemplo, 1,1, 1,5, etc.), se considera una unidad que es 0,0001, 0,001, 0,01 ó 0,1 como la apropiada. Para los intervalos que contienen números de una cifra menor de diez (por ejemplo, 1 a 5), se considera típicamente una unidad que es 0,1. Estos son sólo ejemplos de lo que se pretende específicamente, y todas las posibles combinaciones de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más alto enumerado, se han de considerar para lo que se indica expresamente en esta descripción. Los intervalos numéricos se proporcionan dentro de esta descripción para, entre otras cosas, la longitud de onda de la luz y diversos parámetros del proceso.

30 Polioles Basados en Aceites Naturales

Los polioles basados en aceites naturales (NOBP) son polioles basados en o derivados de recursos de materias primas renovables tales como aceites de semillas vegetales naturales y/o de plantas modificadas genéticamente y/o grasas de origen animal. Tales aceites y/o grasas están generalmente comprendidos de triglicéridos, es decir, ácidos grasos unidos entre sí con glicerol. Preferidos son los aceites vegetales que tienen al menos 70 por ciento de ácidos grasos insaturados en el triglicérido. Preferiblemente, el producto natural contiene al menos 85 por ciento en peso de ácidos grasos insaturados. Ejemplos de aceites vegetales preferidos incluyen, pero no se limitan a, los de ricino, soja, oliva, maní, colza, maíz, sésamo, algodón, canola, cártamo, semillas de lino, palma, semillas de uva, negro alcaravea, semillas de calabaza, semilla de borraja, madera germen, semillas de albaricoque, pistacho, almendra, nuez de macadamia, aguacate, espinillo de mar, cáñamo, avellana, onagra, rosa salvaje, cardo, nuez, girasol, aceites de semillas de jatropha, o una combinación de dos o más de estos aceites. Ejemplos de productos de origen animal incluyen manteca de cerdo, sebo de vaca, aceites de pescado y mezclas de dos o más de estos productos. Además, también se pueden usar los aceites obtenidos a partir de organismos tales como algas. También se puede usar la combinación de aceites/grasas vegetales, de algas, y de origen animal.

Los polioles derivados de aceites naturales modificados se pueden obtener mediante un proceso de múltiples etapas en el que los aceites/grasas animales o vegetales se someten a transesterificación y se recuperan los ácidos grasos constituyentes. Esta etapa es seguida por la hidroformilación de los dobles enlaces carbono-carbono en los ácidos grasos constituyentes para formar grupos hidroximetilo. Métodos de hidroformilación adecuados se describen en los Documentos de Patente de números USP 4.731.486 y 4.633.021, por ejemplo, y en la Solicitud del Documento de Patente de los EE.UU. Publicada de número 2006/0193802. Los ácidos grasos hidroximetilados son "monómeros" que forman uno de los bloques constituyentes para el poliol basado en aceites naturales. Los monómeros pueden ser de un solo tipo de ácido graso hidroximetilado y/o éster metílico de ácido graso hidroximetilado, tal como ácido oleico hidroximetilado o éster metílico del mismo, ácido linoleico hidroximetilado o éster metílico del mismo, ácido linolénico hidroximetilado o éster metílico del mismo, ácido α - y γ -linolénico o éster metílico del mismo, ácido miristoleico o éster metílico del mismo, ácido palmistoleico o éster metílico del mismo, ácido oleico o éster metílico del mismo, ácido vaccénico o éster metílico del mismo, ácido petroselinico o éster metílico del mismo, ácido gadoleico o éster metílico del mismo, ácido erúcico o éster metílico del mismo, ácido nervónico o éster metílico del mismo, ácido estearidónico o éster metílico del mismo, ácido araquidónico o éster metílico del mismo, ácido timnodónico o éster

metílico del mismo, ácido clupanodónico o éster metílico del mismo, ácido cervónico o éster metílico del mismo, o ácido ricinoleico hidroximetilado o éster metílico del mismo. En una realización, el monómero es metiloleato hidroformilado/hidrogenado. Alternativamente, el monómero puede ser el producto de hidroformilar y de hidrogenar la mezcla de ácidos grasos recuperados del proceso de transesterificación de los aceites/grasas animales o vegetales. En una realización, el monómero son ácidos grasos de semillas de soja hidroformilados. En otra realización, el monómero son ácidos grasos de semilla de ricino hidroformilados. En otra realización, el monómero puede ser una mezcla de ácidos grasos hidroximetilados seleccionados o ésteres metílicos de los mismos.

El poliol se forma por la reacción del monómero con un compuesto iniciador apropiado para formar un poliol de poliéster o de poliéter/poliéster. Dicho proceso de múltiples etapas se conoce comúnmente en la técnica, y se describe, por ejemplo, en la publicación PCT de números WO 2004/096882 y 2004/096883. El proceso de múltiples etapas puede resultar en la producción de un poliol con restos hidrófobos e hidrófilos, lo que se traduce en una miscibilidad mejorada con el agua y con polioles convencionales basados en petróleo.

El iniciador para su uso en el proceso de múltiples etapas para la producción de los polioles derivados de aceites naturales puede ser cualquier iniciador usado en la producción de polioles convencionales basados en petróleo. Preferiblemente, el iniciador se selecciona del grupo que consiste en neopentilglicol; 1,2-propilen glicol; trimetilolpropano; pentaeritritol; sorbitol; sacarosa; glicerol; aminoalcoholes tales como etanolamina, dietanolamina, y trietanolamina; alcanodiolos tales como 1,6-hexanodiol, 1,4-butanodiol; 1,4-ciclohexano diol; 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 2,5-hexanodiol; etilen glicol; dietilen glicol, trietilen glicol; bis-3-aminopropil metilamina; etilen diamina; dietilen triamina; 9(1)-hidroximetilooctadecanol, 1,4-bishidroximetilciclohexano; 8,8-bis(hidroxi-metil)tricyclo[5,2,1,0^{2,6}] deceno; alcohol Dimerol (diol de 36 átomos de carbono disponible de Henkel Corporation); bisfenol hidrogenado; 9,9(10,10)-bishidroximetilooctadecanol; 1,2,6-hexanotriol y combinación de los mismos. Preferiblemente, el iniciador se selecciona del grupo que consiste en glicerol; etilen glicol; 1,2-propilen glicol; trimetilolpropano; etilen diamina; pentaeritritol; dietilen triamina; sorbitol; sacarosa; o cualquiera de los anteriores en el que al menos uno de los grupos alcohol o amina presente se ha hecho reaccionar con óxido de etileno, óxido de propileno o mezcla de los mismos; y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el iniciador es glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sacarosa, sorbitol, y/o mezcla de los mismos. Otros iniciadores incluyen otros compuestos lineales y cíclicos que contienen una amina. Iniciadores de poliamina ejemplares incluyen etilen diamina, neopentildiamina, 1,6-diaminohexano; bisaminometiltriciclododecano; bisaminociclohexano; dietilen triamina; bis-3-aminopropil metilamina; trietilen tetramina; diversos isómeros de toluen diamina; difenilmetano diamina, N-metil-1,2-etanodiamina, N-metil-1,3-propanodiamina, N,N-dimetil-1,3-diaminopropano, N,N-dimetiletanolamina, 3,3'-diamino-N-metil-dipropilamina, N,N-dimetildipropilenetriamina y aminopropil-imidazol.

En una realización, los iniciadores están alcóxilados con óxido de etileno, óxido de propileno, o una mezcla de óxido de etileno y al menos otro óxido de alquileno para dar un iniciador alcóxilado con un peso molecular promedio en número (Mn) entre 200 y 6.000, preferiblemente entre 500 y 5.000. En una realización, el iniciador tiene un Mn de 550, en otra realización, el Mn es 625, y en otra realización adicional, el iniciador tiene un Mn de 4.600.

En una realización, al menos un iniciador es un iniciador del poliéter con un peso equivalente de al menos 400 o un promedio de al menos 9,5 grupos éter por grupo de hidrógeno activo, y tales iniciadores se describen en el Documento de Patente de número WO 2009/117630.

Los grupos éter del iniciador del poliéter pueden estar en cadenas de poli(óxido de alquileno), tales como en poli(óxido de propileno) o poli(óxido de etileno) o en una combinación de las mismas. En una realización, los grupos éter pueden estar en una estructura bi-bloque de poli(óxido de propileno) coronado con poli(óxido de etileno).

En una realización, un NOBP se hace con un iniciador o una combinación de iniciadores con un peso equivalente promedio de entre 50 y 3.000 por grupo de hidrógeno activo. El peso equivalente promedio puede ser desde un límite inferior de 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 480, 500, 550, 600, 650, 700, 800, 900, 1.000, 1.200, ó 1300 a un límite superior de 1.500, 1.750, 2.000, 2.250, 2.500, 2.750, ó 3.000 por grupo de hidrógeno activo.

De este modo, en esta realización, al menos dos de los monómeros basados en aceites naturales están separados por una estructura molecular con un Mn de entre 100 Daltons y 6.000 Daltons. El Mn puede ser desde un límite inferior de 100, 150, 200, 250 ó 300 Daltons a un límite superior de 3.000, 3.500, 4.000, 4.500, 5.000, 5.500, ó 6.000 Daltons.

Para formar el iniciador del poliéter, los grupos de hidrógeno activo se pueden hacer reaccionar con al menos un óxido de alquileno, por ejemplo óxido de etileno u óxido de propileno o una combinación de los mismos; o un bloque de óxido de propileno seguido por un bloque de óxido de etileno, para formar un poliol de poliéter por medios dentro de la experiencia en la técnica. El iniciador del poliéter se puede usar como un iniciador para la reacción con al menos un monómero basado en aceites naturales. Alternativamente, el iniciador se hace reaccionar por medios dentro de la experiencia en la técnica para convertir uno o más grupos hidroxilo a grupos de hidrógeno activo alternativos, tal como es el óxido de propileno.

De este modo, en una realización el polioli basado en aceites naturales puede comprender al menos dos restos de aceites naturales separados por una estructura molecular con al menos 19 grupos éter o con un peso equivalente de al menos 400, preferiblemente ambos. Cuando el iniciador del poliéter tiene más de 2 grupos de hidrógeno activo reactivos con el aceite natural o derivado del mismo, cada resto del aceite natural se separa del otro por un promedio de al menos 19 grupos éter o una estructura de peso molecular de al menos 400, preferiblemente ambos.

La funcionalidad de los polioles basados en aceites naturales resultantes está por encima de 1,5 y en general no superior a 6. En una realización, la funcionalidad está por debajo de 4. El índice de hidroxilo de los polioles basados en aceites naturales puede estar por debajo de 300 mg de KOH/g, preferiblemente entre 50 y 300, preferiblemente entre 60 y 200. En al menos una realización, el índice de hidroxilo está por debajo de 100.

10 Proceso de Decoloración

En una realización, la invención es poner en contacto un polioli, especialmente un polioli preparado por un proceso de múltiples etapas que incluye primero someter un aceite vegetal a transesterificación con metanol para formar los ésteres metílicos de los ácidos grasos insaturados constituyentes y luego hidroformilar los dobles enlaces carbono-carbono en los ésteres de los ácidos grasos constituyentes seguido de hidrogenación para formar grupos hidroximetilo, con radiación actínica con una longitud de onda en el intervalo de 250 a 550, preferiblemente 300 a 500 y más preferiblemente 350 a 450, nanómetros. Este intervalo de radiación actínica incluye luz visible de alta frecuencia y luz ultravioleta (UV) de baja frecuencia. La fuente de la radiación actínica puede variar con su fuerza (intensidad), configuración (por ejemplo, lámpara fluorescente, tubo de luz, etc.) y colocación en relación con el polioli.

La puesta en contacto se lleva a cabo de cualquier manera conveniente. En una realización, el polioli se mantiene en un recipiente o en otro envase con al menos una parte del mismo que permita a la radiación actínica pasar desde una fuente fuera del recipiente al polioli dentro del recipiente. En otra realización, la fuente de radiación se encuentra dentro del envase. En otra realización, la fuente de radiación se encuentra fuera, típicamente encima, en una abertura en el envase. Mientras está en el envase, el polioli puede estar en reposo o ser agitado (por cualquier medio, por ejemplo, agitación, burbujeo con un gas, etc.). En una realización, el polioli pasa a través de un tubo equipado con una fuente de radiación actínica, por ejemplo, un "tubo de luz". El flujo a través del tubo puede ser laminar o turbulento. La extensión del tiempo al que el polioli está expuesto a la radiación es una función de un número de factores que incluyen pero no se limitan a la intensidad de la fuente de radiación, la distancia entre la fuente de radiación y el polioli, el grado al que la radiación puede pasar a través del recipiente y penetrar en el polioli, la longitud del tubo, y factores similares.

En una realización, el polioli se pone en contacto con radiación actínica y calor. La temperatura a la que se ponen en contacto la radiación actínica y el polioli puede variar, pero típicamente está entre la temperatura ambiente o local (por ejemplo, 23 °C) y 120 °C. La presencia de calor durante la puesta en contacto acelera el proceso de decoloración y, como tal, se prefiere el uso de calor. Típicamente, el polioli se calienta a una temperatura de al menos 40, preferiblemente al menos 50 y más preferiblemente a un intervalo de 50 a 90 °C. El calor se puede impartir al polioli por cualquier medio conveniente.

En una realización, el polioli se pone en contacto con radiación actínica y oxígeno. Se puede usar cualquier fuente de oxígeno, pero típicamente el oxígeno se suministra como oxígeno puro, aire o aire enriquecido. El oxígeno se puede poner en contacto con el polioli de cualquier manera conveniente, por ejemplo, como una cobertura (presurizada o a presión de ambiente) sobre una superficie superior expuesta del polioli contenido en un recipiente (abierto o cerrado), burbujeado a través del polioli contenido en un recipiente, inyectado en un tubo a través del cual está pasando el polioli, etc. La presencia del oxígeno durante la puesta en contacto acelera el proceso de decoloración y, como tal, se prefiere el uso de oxígeno. El oxígeno puede estar presente en el ambiente, por ejemplo, oxígeno atmosférico, a presión, o a una presión superior a la atmosférica.

En una realización, el polioli se pone en contacto simultáneamente con la radiación actínica, el calor y el oxígeno.

El polioli se pone en contacto con la radiación actínica, con o sin calor y/u oxígeno, durante un período de tiempo suficiente para reducir el color APHA. La reducción del color variará con el polioli y con las condiciones del proceso de decoloración, y en una realización, la reducción del color es desde un valor de color APHA por encima de 40 a un valor de color APHA de 40 o menos, preferiblemente 20 o menos. En una realización, el proceso de decoloración se lleva a cabo a parte de un proceso de producción del polioli, por ejemplo, después de la etapa de polimerización en la que se forma el polioli y antes de que se añada un antioxidante, típicamente antes de su envasado y almacenamiento y/o uso como un reactivo en un proceso de poliuretano.

Muchos polioles basados en aceites naturales se pueden decolorar con eficacia a un color menor de 40 APHA después de la etapa final de polimerización mediante exposición a luz en el intervalo de 250 nm a 550 nm después de la exposición al aire. El proceso es más eficaz cuando los polioles se han preparado cuidadosamente para minimizar el color durante la formación del polioli para reducir el color inicial del polioli. El proceso es eficaz en condiciones aeróbicas, y por lo general se acelera en la presencia de oxígeno y/o calor. Por otra parte, también es

posible la decoloración del NOBP y la simultánea desactivación del catalizador residual que permanece en el poliol al final de la reacción de polimerización, preferiblemente en presencia de oxígeno.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de ciertas realizaciones de la presente invención. Todas las partes y porcentajes se basan en peso salvo que se indique lo contrario.

5 Realizaciones específicas

Preparación de los Polioles

El monómero de aceite natural (NOM) se obtiene a partir de una campaña de fabricación comercial usando el proceso descrito en el Documento de Patente de número USP 7.615.658, y se usa exclusivamente para la totalidad de los siguientes ejemplos reportados.

10 El siguiente método preparativo ilustra los medios de preparación del poliol, y no pretende limitar la secuencia de las etapas o condiciones del proceso para llevar a cabo la polimerización. Los expertos en la técnica reconocerán que la etapa de polimerización se puede modificar de otras maneras para hacer el proceso conveniente a las circunstancias individuales. En un ejemplo de un método preparativo de poliol, un matraz de fondo redondo de 3 bocas y de dos litros se hace funcionar sin vacío para excluir rigurosamente el aire del experimento. Sólo se usa
15 purga de nitrógeno, la corriente de purga se hace pasar a través de un condensador que trabaja a temperatura ambiente seguido de una trampa fría. En el matraz se colocan una manta de calentamiento y un controlador de temperatura. El matraz se carga con iniciador, monómero de aceite natural y DABCO T9 (un catalizador de octanato estannoso disponible de Air Products & Chemicals, Inc.). El catalizador se añade después de mantener el contenido del reactor entre 70 °C y 90 °C durante al menos 30 minutos para eliminar la humedad residual. El contenido de los
20 matraces luego se calienta a la temperatura de polimerización, típicamente 195 °C. El punto en el momento en el cual el contenido del matraz alcanzó la temperatura de polimerización se define como el punto de partida de la reacción ($t=0$). La mezcla de reacción luego se mantiene a la temperatura de polimerización durante aproximadamente 5 horas. Después de esto, la mezcla se deja enfriar a aproximadamente 90 °C para la adición opcional de aproximadamente 400 ppm de agua.

25 Decoloración del Poliol

La exposición ultravioleta en los experimentos de laboratorio se proporciona mediante:

1) Una fuente de luz UVA/UVB fluorescente de 26 vatios (lámpara UV-B fluorescente compacta Repti-Sun 5,0; Zoo Med Laboratories, Inc., Artículo # FS-C5).

30 2) La luz UV centrada a 254 nm se proporciona por una lámpara Modelo XX-15G Germicidal de Spectronics Corporation (Westbury, Nueva York) con lámparas duales de descarga de mercurio de 15 vatios. Esta lámpara también es capaz de emisiones de luz centradas a 302 nm y 365 nm, y estos valores se usan exclusivamente para el Experimento #5.

3) La luz UV/Visible centrada a 365 nm se proporciona por una cabina de visualización Modelo CX-20 UV con un único tubo de mercurio de 8 vatios con filtro de Spectronics Corporation (Westbury, Nueva York).

35 Los espectros UV-visible se miden con un espectrómetro UV-Visible Modelo UV-3600. En algunos estudios de decoloración, las muestras de polioles se extraen directamente del recipiente de reacción e inmediatamente se miden para el color APHA. En otros estudios de decoloración, los polioles se transfieren a viales de vidrio de 20 ml y se exponen a luz UVA/UVB en un horno a temperaturas como las especificadas por las condiciones experimentales (véase la Figura 2 para el montaje experimental). Las muestras se sacan del horno a ciertos intervalos de tiempo
40 para medir el color APHA.

Ejemplo 1: Observación de la Decoloración del NOBP

NOM (1.029,2 g; 3,13 moles) y el iniciador de glicerina etoxilada con un peso molecular promedio en número de 625 (470,8 g, 0,766 moles) se combinan en una relación molar de monómero/iniciador de 4,1. La mezcla se calienta a
45 185 °C con agitación y corriente de arrastre de nitrógeno en el aparato descrito en la Figura 1, y luego se añade octoato estannoso (0,75 g) a la mezcla. El poliol se agita a la temperatura de reacción a 185 °C durante 5 horas, luego se enfría a temperatura ambiente, después de lo cual se mide la viscosidad de la mezcla y se encuentra que es 1.650 cps, lo que indica que el poliol no había alcanzado la conversión completa (el intervalo de la viscosidad especificada es 1.850 cps a 2.250 cps). Se retira una muestra (#1) del reactor a través del drenaje del fondo y se mide el color que es 44,9 APHA. El poliol se calienta de nuevo a 185 °C con corriente de arrastre de nitrógeno
50 durante 2 horas adicionales, luego se enfría a 50 °C bajo una corriente de arrastre continua de nitrógeno, momento en el que se muestrea de nuevo el poliol. La muestra (# 2) se dispensa en aire a través de la válvula de drenaje del fondo del reactor a 50 °C. Se mide el color y se encuentra que es 48 APHA, con una viscosidad del poliol de 2.069 cps, lo que indica que el poliol ha alcanzado una conversión > 97%. Al mismo tiempo se mide de nuevo el color de la muestra #1, y se encuentra que es 32,7 APHA, después de estar en reposo a temperatura ambiente en el laboratorio
55 durante 6 horas. El resto del poliol producido a partir de esta reacción se mantiene bajo purga constante de

nitrógeno a temperatura ambiente en una campana de humos de laboratorio en el reactor Pyrex™ en el que se formó.

5 Dos días después de la finalización de la reacción, el poliol final (muestra #3) se recoge muy cuidadosamente a temperatura ambiente mediante una jeringa a través de un sello bajo un colchón riguroso de nitrógeno, y se dispensa en una cubeta de poliestireno para medición del color que se tapa con un sello de caucho y se barre de forma vigorosa con nitrógeno para evitar la exposición al oxígeno del poliol antes de la medición del color. También se recoge cuidadosamente una segunda muestra (#4) bajo nitrógeno, pero esta vez se dispensa en una cubeta que se barre vigorosamente con aire. La Muestra #3 tiene un valor de color APHA inicial de 61,05 (61,0; 61,1) mientras que la muestra dispensada en aire (#4) tiene un valor de color inicial de 57,8 (57,7; 57,9). Se deja que se asienten estas dos muestras sobre una mesa de laboratorio durante la noche con las luces del laboratorio encendidas, barriendo las muestras (no burbujeando las mismas con gas en el líquido, sino sólo barriéndolas a través de la parte superior del líquido) con nitrógeno o aire, respectivamente, durante un total de 16 horas después de lo cual se mide de nuevo el color. La muestra mantenida bajo nitrógeno ha caído a 37,1 APHA (37,2; 37,1; 36,9) mientras que la muestra mantenida bajo un barrido de aire ha caído a 23,8 APHA (23,8; 23,8; 23,7). Este experimento indica que la exposición a la luz del laboratorio en ausencia de aire tenía un impacto significativo sobre el color del poliol, pero que la exposición al aire acelera el efecto.

20 Una observación interesante adicional se realiza durante este ejemplo. Mediante la observación de la cubeta que se barre con aire es posible ver una línea de transición de color, que se reproduce en la Figura 1 A mostrada a continuación, que migra hacia abajo en la muestra barrida con aire en el transcurso de las primeras 2 horas de la exposición. El aparato experimental para este estudio se ilustra en la Figura 1B. Bajo iluminación normal de laboratorio, la decoloración se produce más rápidamente en presencia de aire que en presencia de nitrógeno.

Ejemplo 2: Decoloración de NOBP y Desactivación Simultánea del Catalizador Residual

25 El poliol que se produce en el Ejemplo #1 y que se almacena bajo nitrógeno en el matraz de reacción mantiene el valor del color APHA inicial de 60 APHA a lo largo de los experimentos anteriores, y durante el periodo de 1 semana bajo las luces de laboratorio que dura este ejemplo. Esta observación es relevante al Ejemplo 2.

30 Se retira una muestra del contenido del reactor a través de la válvula de drenaje del fondo mientras se barre cuidadosamente la cubeta UV con nitrógeno. El color APHA se mide inmediatamente y se encuentra que es 60,1 APHA. El reactor se calienta lentamente a 55 °C, y el tubo de entrada de nitrógeno se conecta a un suministro de aire. A continuación se hace pasar aire a través del reactor a una temperatura de 55 °C durante una hora, a una velocidad de 0,03 metros cúbicos estándar por minuto (1 pie cúbico estándar por minuto (scfm, del inglés standard cubic foot per minute)) sin otra luz suministrada al reactor distinta de las lámparas fluorescentes (GE CoolWhite™) que están en la campana de humos donde se encuentra. Después de un periodo de 1 hora, el poliol se enfría a temperatura ambiente y de nuevo se toman muestras a través del puerto de drenaje del fondo como antes. De nuevo se mide inmediatamente el color APHA y se encuentra que es 25,4 APHA.

35 La muestra del poliol resultante se analiza para su reactividad mediante el Ensayo de Viscosidad Brookfield (BVT, del inglés Brookfield Viscosity Test). Se determina que la muestra alcanza una viscosidad del poliol de sólo 40.000 cPs después de 2 horas, lo que la califica como un poliol desactivado. Los resultados de este experimento se resumen en la Figura 2.

Ejemplo 3: Efectos de Diferentes Variables del Proceso sobre la Decoloración

40 Para la totalidad de los ensayos en este ejemplo, se dispensa una muestra de poliol de alto color del Ejemplo 1 (color 55 APHA) desde una botella de HDPE de 7,57 litros (2 galones), almacenada en un estante de laboratorio, a cubetas de vidrio sodocálcico para determinación del color APHA.

45 El poliol se dispensa en una cubeta y se deja abierta dentro de una campana de humos con las luces apagadas. El color se mide en el tiempo 0, luego, a 1, 5 y 10 minutos. El proceso se repite pero después de la medición del color a tiempo 0, se abre la muestra y se coloca bajo una lámpara de proyección de UV portátil con una exposición de bajo flujo de luz a 365 nm. La muestra se mide de nuevo para el color APHA a 1, 5 y 10 minutos. Este proceso se repite de nuevo con exposiciones a 302 nm y 254 nm. Los resultados se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2
Exposición del NOBP a Diversas Longitudes de Onda de Luz UV

Tiempo (min)	Línea Base	254 nm	306 nm	365 nm
0	40,33	39,2	38,9	39,1

ES 2 437 749 T3

1	40,36	39,4	38,5	35,8
5	39,05	36,12	39,07	38,9
10	38,83	37,95	38,92	37,9

Este experimento demuestra que el efecto de la exposición a luz de bajo flujo es mínimo durante un período de unos pocos minutos a temperatura ambiente, a longitudes de onda que abarcan el espectro de UV de los enlaces de carbono insaturados.

- 5 Otra muestra del poliol de alto color (color 55 APHA) se dispensa desde la botella de HDPE de 7,57 litros (2 galones) en cuatro (4) cubetas de vidrio sodocálcico para color APHA. La Muestra #1 se mide para el valor del color APHA inicial, luego se cierra inmediatamente y se sella con múltiples capas de papel de aluminio para excluir la luz, y se coloca en un congelador a 20 °C, para la muestra "fría, oscura, y sellada". La Muestra #2 se mide para el color, luego también se cierra, se envuelve en papel de aluminio, y se coloca en una caja oscura en el mueble de laboratorio para la muestra "oscura y sellada". Una tercera muestra se mide, luego se deja abierta al aire y se coloca en una caja oscura para la muestra "oscura y abierta". A continuación, una 4ª muestra se dispensa en una cubeta, se mide para el valor del color APHA inicial, luego se coloca abierta en una campana de humos (con el flujo de aire apagado) bajo una lámpara de proyección UV portátil a una longitud de onda de exposición de 365 nm, durante un período de 8 horas. Después de un período de 8 horas la totalidad de las cuatro muestras se miden de nuevo para el color APHA. La totalidad del experimento se repite nuevamente, esta vez la 4ª muestra se expone bajo luz de 302 nm durante 8 horas. El experimento para la luz de 302 nm se altera permitiendo que el flujo de aire a través de la campana de humos permanezca fluyendo durante el experimento. El experimento luego se repite una tercera vez, con la 4ª muestra exponiéndola bajo luz de 254 nm.

Tabla 3

- 20 Influencia de la Exposición al Aire y a la Luz en la Disminución del Color APHA

Tiempo (h)	Fría Oscura Sellada	Oscura Sellada	Oscura Abierta	365 nm Abierta
0	51,6	52,3	52,0	52,8
8	52,6	53,8	51,7	41,1
				302 nm Abierta
0	51,7	52,5	52,5	52,7
8	53,1	54,6	54,6	31,3
				254 nm Abierta
0	55,8	57,4	54,4	54,4
8	65,8	58,0	59,2	41,3

- 25 Los resultados de este ejemplo indican que el mayor efecto sobre la decoloración del NOBP se produce con la combinación de la exposición al aire y a la luz UV a una longitud de onda de 302 nm. Los resultados también indican que durante el período de tiempo de 8 horas del experimento, la exposición al aire en ausencia de luz a temperatura ambiente no tuvo un efecto sobre la decoloración.

Ejemplo 4: Exclusión de Oxígeno

ES 2 437 749 T3

Las muestras se exponen a la lámpara UVA/UVB a tres temperaturas diferentes, para 5 períodos de tiempo diferentes para cada una. Los resultados muestran claramente que la exposición al aire mejora la velocidad de decoloración, pero que la decoloración se puede realizar sin exposición al aire.

- 5 Una muestra de 1,89 litros (medio galón) de un lote de poliol de alto color del Ejemplo 1 se dispensa en un recipiente con trapa de rosca de plástico de 1,89 litros (medio galón). El recipiente abierto se coloca en la ante-cámara de una cámara de guantes con nitrógeno junto con 24 viales de muestra de las cubetas para la medición de color APHA y se hace circular a través de la misma un proceso de presión/descompresión automático de alto vacío 4 veces para eliminar el oxígeno residual disuelto en el poliol. La muestra luego se transporta al interior de la cámara de guantes y se deja reposar abierta en la cámara de guantes durante la noche.
- 10 A la mañana siguiente se preparan quince viales de muestras con la etiqueta "N₂/oscuridad" escrita sobre la tapa del vial, se llenan con el poliol, e inmediatamente se envuelven con papel de aluminio para mantenerlos en la oscuridad. Se preparan unos quince viales adicionales con la etiqueta "N₂/luz" escrita sobre la tapa del vial, se llenan con poliol y se dejan sin envolver. Todas las muestras se colocan en un cubo de polipropileno opaco y se transportan fuera de la cámara de guantes con nitrógeno junto con el recipiente de 1,89 litros (medio galón) cerrado de poliol.
- 15 El recipiente del poliol luego se equipa con un tubo de burbujeo conectado a una línea de aire, y el poliol se burbujea con aire durante 10 minutos a una velocidad de 0,03 metros cúbicos estándar por minuto (1 scfm) con el fin de saturar la muestra con aire. El poliol luego se dispensa en quince viales de muestra que se preparan con la etiqueta "Aire/oscuridad" escrita sobre la tapa del vial, e inmediatamente se envuelven con papel de aluminio. El poliol luego se dispensa en quince viales adicionales que se preparan con la etiqueta "Aire/luz" escrita sobre la tapa del vial, y se dejan sin envolver. Todas las muestras se colocan en el interior del cubo de plástico.
- 20 La fuente de luz UVA/UVB fluorescente se cuelga en el interior del horno a través de un agujero de termómetro en la parte superior del horno. Se colocaron cinco muestras de cada tipo (N₂/oscuridad; N₂/luz; Aire/oscuridad; Aire/luz) en un soporte para muestras y se colocan dentro de un horno de temperatura controlada a 30 °C. Se dejan las muestras 15 minutos dentro del horno para que alcancen la temperatura experimental, y luego se enciende la luz. Se retira del horno una muestra de cada tipo y se mide para el color APHA después de 30, 60, 90, 120 y 180 minutos. El experimento se repite a 40 °C y a 50 °C. Los resultados se reportan en las Tablas 4A, 4B y 4C.
- 25

Tabla 4A

Mediciones del Color APHA a 30 °C

APHA Inicial = 50,05					APHA Inicial = 72	
Tiempo (min)	Aire Luz	Aire Oscuridad	N ₂ Luz	N ₂ Oscuridad	Aire Luz	N ₂ Luz
30	42,14	47,96	42,96	46,33	64,62	69,41
60	36,56	47,00	39,34	46,51	57,56	66,74
90	35,40	46,81	35,72	46,25	56,28	63,44
120	33,20	46,82	35,37	46,35	52,73	60,99
180	33,56	46,56	32,59	46,35	55,29	61,43

30

Tabla 4B

Mediciones del Color APHA a 40 °C

APHA Inicial = 50,05					APHA Inicial = 72	
Tiempo (min)	Aire Luz	Aire Oscuridad	N ₂ Luz	N ₂ Oscuridad	Aire Luz	N ₂ Luz
30	43,19	46,97	41,26	45,81	63,03	69,86
60	40,19	46,15	34,74	44,49	58,61	66,85
90	36,64	45,77	31,53	45,46	52,99	63,19

ES 2 437 749 T3

120	32,87	45,34	32,53	44,88	49,43	62,86
180	33,40	45,45	31,15	44,88	51,79	59,32

Tabla 4C

Mediciones del Color APHA a 50 °C

APHA Inicial = 50,05					APHA Inicial = 72	
Tiempo (min)	Aire Luz	Aire Oscuridad	N ₂ Luz	N ₂ Oscuridad	Aire Luz	N ₂ Luz
30	40,62	44,91	36,44	44,21	60,89	69,72
60	36,07	44,66	34,95	44,86	52,02	65,29
90	34,33	44,38	31,83	43,71	52,03	61,32
120	30,47	44,00	32,14	43,84	48,33	61,42
180	30,00	44,17	31,66	43,66	44,51	59,81

- 5 El Ejemplo 4 demuestra que la exposición UV acelera la velocidad de la decoloración del polioli basado en aceites naturales. Los datos demuestran que la decoloración a temperaturas elevadas con exposición al aire y a luz UV es más rápida que con la exposición al aire en la oscuridad. La calefacción del polioli en nitrógeno o en aire en la oscuridad tenía poco efecto sobre la disminución del color del polioli, mientras que exponer el polioli a luz UV en aire o en nitrógeno a cualquier temperatura tenía un impacto significativo sobre el color del polioli después de 3 horas de tratamiento.

10

Ejemplo 5: Decoloración de un NOBP

15

Monómero de aceite natural (NOM, del inglés Natural Oil monomer) (1.009,2 g, 2,96 moles) e iniciador UNOXOL™ Diol (una mezcla aproximada 1:1 de (cis, trans) 1,3-ciclohexanodimetanol y (cis, trans) 1,4-ciclohexanodimetanol disponible de The Dow Chemical Company) se combinan en una relación molar de monómero/iniciador de 2:1. La mezcla se calienta y se mantiene entre 70 °C y 90 °C durante 30 minutos con agitación y corriente de arrastre de nitrógeno en el aparato descrito en la Figura 1. Luego se añade octoato estannoso (0,85 g) a la mezcla. La mezcla se calienta a 195 °C con agitación y corriente de arrastre de nitrógeno en el aparato descrito en la Figura 1. El polioli se agita a la temperatura de reacción a 195 °C durante 4,5 horas, se enfría a temperatura ambiente, después de lo cual se mide la viscosidad de la mezcla y se encuentra que es 2.200 cps, que está dentro del intervalo de viscosidad especificada del polioli acabado. El polioli luego se dispensa en aire a través de la válvula de drenaje del fondo del reactor y se almacena en un recipiente de plástico de HDPE.

20

25

Ocho días más tarde se dispensa una muestra del polioli desde el recipiente de plástico de HDPE a un vial de muestra para medición del color APHA. La fuente de luz UVB/UVA fluorescente se cuelga en el interior del horno a través de un agujero de termómetro en la parte superior del horno y se enciende. La temperatura del horno aumenta a 31 °C debido a la presencia de la lámpara. La muestra se coloca en un soporte para muestras en el interior del horno como se muestra en la Figura 2. A ciertos intervalos de tiempo se retira la muestra del horno, se mide inmediatamente el color APHA, y la muestra se devuelve al horno. La duración de la exposición a la luz y los resultados del color APHA se reportan en la Tabla 5.

Tabla 5

30

Color APHA como una Función de la Duración de la Exposición a la Luz

ES 2 437 749 T3

Tiempo (min)	Color APHA
0	87
35	84
65	81
95	77
130	74
160	70
215	66
275	62
330	60
395	60
455	57
530	52
590	50

REIVINDICACIONES

- 1.- Un proceso para decolorar un poliol basado en aceites naturales, el proceso que comprende la etapa de exponer el poliol a la radiación actínica de una longitud de onda de 250 a 550 nanómetros.
- 5 2.- El proceso de la Reivindicación 1, en el que el poliol se expone a la radiación actínica a una temperatura entre la ambiente y 120 °C.
- 3.- El proceso de la Reivindicación 2, en el que el poliol se pone en contacto simultáneamente con una fuente de oxígeno.
- 4.- El proceso de la Reivindicación 1, en el que el poliol se deriva de un aceite vegetal.
- 10 5.- El proceso de la Reivindicación 4, en el que el aceite vegetal se somete a transesterificación seguida por hidroformilación y luego hidrogenación para formar ésteres metílicos de ácidos grasos hidroximetilados.
- 6.- El proceso de la Reivindicación 5, en el que los ésteres metílicos de ácidos grasos hidroximetilados se polimerizan para formar el poliol.
- 15 7.- El proceso de la Reivindicación 6, en el que los ésteres metílicos de ácidos grasos hidroximetilados se polimerizan catalíticamente.
- 8.- El proceso de la Reivindicación 7, en el que el catalizador es octoato estannoso.
- 9.- El proceso de la Reivindicación 8, en el que catalizador residual de la polimerización se desactiva simultáneamente con la decoloración del poliol.

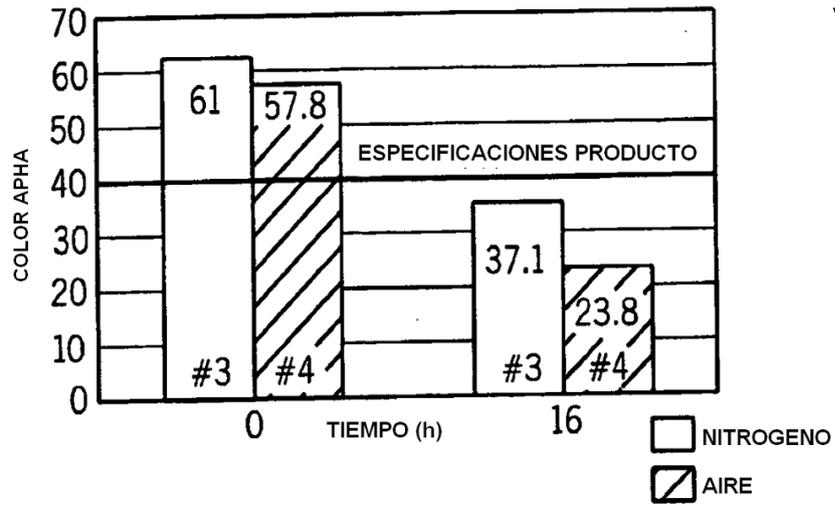


Figura 1A

LUCES FLUORESCENTES DE LABORATORIO
 TEMPERATURA AMBIENTE

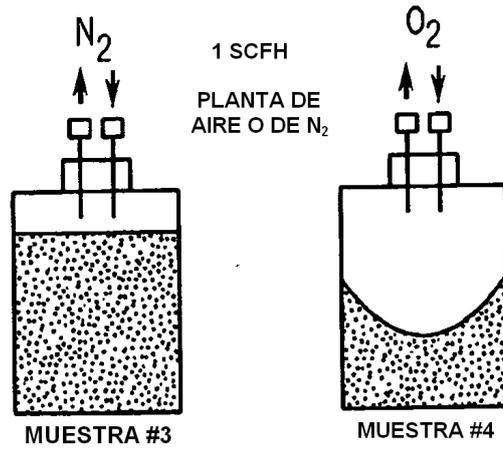


Figura 1B

NOP 072208 B-01 (AIRE DESACTIVADO 55 °C 1 HORA)

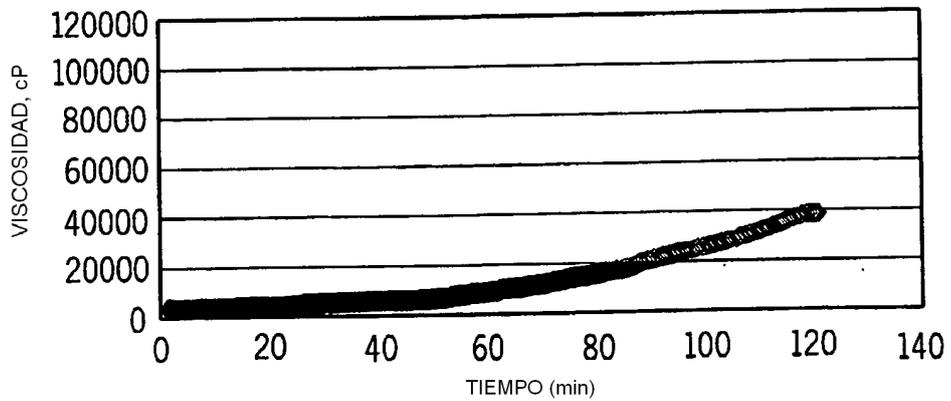


Figura 2