

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 842**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C09D 175/06 (2006.01)

C05G 3/00 (2006.01)

C07C 51/31 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.06.2012 PCT/US2012/041951**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.12.2012 WO12173938**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2012 E 12728918 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 2718340**

54 Título: **Poliéster alipático de polióstil a partir de corrientes de subproducto de oxidación de ciclohexanos como precursores para los polimeros de poliuretano y polisocianurato**

30 Prioridad:

13.06.2011 US 201161496268 P

14.06.2011 US 201161496868 P

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

24.11.2017

73 Titular/es:

**INVISTA TECHNOLOGIES S.À.R.L. (100.0%)
Zweigniederlassung St. Gallen, Flurhofstrasse 160
9000 St. Gallen, CH**

72 Inventor/es:

**BEATTY, RICHARD P.;
MCADAMS, CARINA ARAULLO;
SUN, YANHUI y
MICKA, THOMAS A.**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 643 842 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

5 **Poliéster alipático de poliéstil a partir de corrientes de subproducto de oxidación de ciclohexanos como precursores para los polimeros de poliuretano y polisocianurato**

Fondo

10 **[0001]** Al aumentar en precio materiales a base de petróleo y al aumentar presiones ambientales, existe una creciente necesidad de utilizar de manera responsable, en la mayor medida posible, todos los productos de los procesos petroquímicos, los cuales incluyen los subproductos que se forman inevitablemente junto con los productos principales deseados. Los subproductos de la reacción son a menudo mezclas que pueden ser complejas en composición, difíciles de usar directamente y difíciles y/o costosas de purificar. Son frecuentemente tratados como materiales de poco o ningún valor, por ejemplo, siendo desechados o quemados por el valor del combustible.

15 **[0002]** Es conocido en la fabricación de ácido adípico o caprolactama a partir de ciclohexano que resultan corrientes de subproducto porque las transformaciones químicas no proceden perfectamente con un rendimiento del 100%. Estas corrientes de subproducto contienen una diversidad de moléculas que tienen funcionalidades que incluyen, entre otras, uno o más grupos de alcohol, alqueno, ácido carboxílico, lactona, éster y cetona, y combinaciones de los mismos. Estos flujos de subproducto son mezclas complejas. Se conoce el uso de algunas corrientes de subproducto para su valor de combustible. En tales usos, hay poco o ningún reconocimiento o recuperación de valor para la funcionalidad presente en la corriente de subproducto. Como resultado, la mayor parte de la corriente de subproducto de la fabricación de ácido adípico sigue siendo subutilizada.

20 **[0003]** La fabricación de ácido adípico a partir de ciclohexano generalmente implica dos pasos. En primer lugar, el ciclohexano se oxida utilizando aire a una mezcla de ciclohexanol (A) y ciclohexanona (K), denominándose la mezcla KA. En segundo lugar, el KA se oxida usando ácido nítrico al ácido adípico, un precursor de nylon-66.

25 **[0004]** Un paso de "oxidación de ciclohexano" similar también se lleva a cabo en la fabricación de caprolactama a partir de ciclohexano. En el proceso de fabricación de caprolactama, la ciclohexanona se convierte en su oxima, que se somete a un reordenamiento molecular para producir caprolactama. La caprolactama puede entonces polimerizarse para proporcionar nylon-6.

30 **[0005]** En los procesos de oxidación de ciclohexano conocidos, ciclohexano generalmente se oxida con oxígeno o un gas que contiene oxígeno, a baja conversión, para producir una corriente intermedia que contiene ciclohexanol (A), ciclohexanona (K), e hidroperóxido de ciclohexilo (CHHP) en ciclohexano. CHHP es un intermedio importante en la oxidación de ciclohexano a KA y se conocen en la técnica diversos procedimientos para optimizar la conversión de CHHP en KA, con el fin de maximizar el rendimiento de KA. Además de K, A y CHHP, la oxidación del ciclohexano produce subproductos. En algunos casos, se ha encontrado que estos subproductos interfieren con el procesamiento subsiguiente para convertir CHHP en KA.

35 **[0006]** Es conocido que al menos algunos de los subproductos que interfieren se pueden eliminar poniendo en contacto la corriente intermedia que contiene K, A, y CHHP con agua o sosa cáustica, por ejemplo como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 3.365.490. Esta patente describe la oxidación por aire del ciclohexano, seguida por la conversión del ácido nítrico en diácidos, tal como el ácido adípico, y el procesamiento de los flujos de ensayo del subproducto. Esta puesta en contacto o extracción da como resultado una mezcla de dos fases que, después de la separación de fases, produce una corriente de ciclohexano purificada que contiene K, A y CHHP (que puede someterse a procesos de alto rendimiento conocidos para convertir CHHP en KA) y una corriente de agua de subproducto. La corriente de agua de subproducto ("Agua de lavado") contiene varios mono- y diácidos, hidroxidácidos y otros subproductos de oxidación formados durante la oxidación inicial de ciclohexano.

40 **[0007]** Independientemente de si un lavado con agua se lleva a cabo como un paso intermedio, la corriente que contiene K, A, y CHHP se procesa adicionalmente por métodos bien conocidos en la técnica, para completar la conversión de CHHP a K y A. La mezcla resultante luego se refinó, de nuevo mediante métodos bien conocidos en la técnica, para recuperar ciclohexano no convertido para reciclar y obtener K y A purificados para posterior oxidación en ácido adípico o conversión en caprolactama. En resumen, las corrientes de subproducto, algunas veces denominadas corrientes de "subproducto", disponibles de un proceso de oxidación de ciclohexano, incluyen "agua de lavado" (la corriente acuosa producida por extracción con agua de ciclohexano oxidado) y "NVR" (fondos de refinación de destilación de alto punto de ebullición KA), número de registro CAS 68411-76-7. La concentración de "lavado con agua" mediante la eliminación de al menos parte del agua produce una corriente conocida como "ácido COP", número de registro CAS 68915-38-8. Véase también las solicitudes de patente US2004/0054235 que describen la producción de "residuos no volátiles", fondos de destilación de alto punto de ebullición procedentes de la recuperación por destilación de productos de oxidación de ciclohexanol y ciclohexanona, denominados "NVR", con un bajo contenido en cromo, más adecuados para combustión, US2012/0064252 y US2012/0101009, que describe

el procesamiento de NVR, lavado con agua o ácido COP a través de la conversión de grupos funcionales ácidos libres a ésteres monómeros y ésteres oligoméricos y conversión de ésteres oligoméricos en ésteres monoméricos.

[0008] "Agua de lavado", "Ácido COP", y "NVR" se sabe que contienen materiales tanto monofuncionales como polifuncionales (monómeros funcionales), principalmente con los grupos funcionales que comprenden ácidos, peróxidos, cetonas, alcoholes, y ésteres. También se sabe que están presentes otros grupos funcionales tales como aldehído, lactona y alqueno. Pueden combinarse múltiples grupos funcionales en una sola molécula, tal como en un hidroxiaácido, por ejemplo ácido hidroxicaproico o ácido hidroxivalérico. En general, el grupo funcional ácido está en un extremo de una cadena de hidrocarbilo lineal, y el grupo hidroxilo puede estar presente en diversas posiciones a lo largo de la cadena. Los materiales mono- y polifuncionales contenidos dentro de estos flujos de subproducto son principalmente alifáticos. Ejemplos conocidos de hidroxiaácidos incluyen ácido 6-hidroxicaproico, ácido 5-hidroxivalérico, ácido 3-hidroxivalérico y ácido 3-hidroxipropiónico. De manera similar, los ejemplos conocidos de monoácidos simples incluyen ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico y ácido caproico. Ejemplos conocidos de diácidos incluyen ácido succínico, ácido glutárico y ácido adipico. Ejemplos conocidos de cetoácidos incluyen ácido 4-oxo valérico (también conocido como ácido levulínico) y ácido 5-oxo caproico. Ejemplos conocidos de alcoholes incluyen ciclohexanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol y diversos dioles tales como 1,2- 1,3- y 1,4-ciclohexanodiol, diversos isómeros de butanodiol y diversos isómeros de pentanodiol.

Resumen

[0009] Los inventores han descubierto un nuevo procedimiento sencillo y económico que proporciona polioles de composición nueva y única de los subproductos de oxidación de ciclohexano. Se ha descubierto además que estos polioles se pueden usar para preparar poliuretanos nuevos y únicos, y que los poliuretanos obtenidos de este modo son útiles en una amplia variedad de aplicaciones. Usando un procedimiento de la invención, no es necesario separar primero monómeros individuales tales como ácido adipico de los subproductos de oxidación de ciclohexano. Sorprendentemente, las mezclas complejas se pueden usar directamente en un procedimiento sencillo que proporcione polioles útiles. Este descubrimiento es de gran valor porque puede eliminar la necesidad de costosos y complicados procesos de purificación o separación. La presente descripción se centra en la utilización de corrientes de subproducto de la oxidación de ciclohexano a KA. En particular, las composiciones de polioles de la invención se pueden usar como componentes de mezclas de resinas que se pueden combinar con co-reactantes, catalizadores y otros ingredientes para proporcionar composiciones pre-polímeras, las cuales pueden someterse a polimerización para proporcionar materiales polímeros útiles como revestimientos, sellantes, aglutinantes y similares, tales como revestimientos para composiciones de fertilizantes de liberación controlada.

[0010] La presente invención puede proporcionar composiciones de poliéster de polioli alifático, métodos de fabricación de composiciones de polioli de subproductos de oxidación de ciclohexano, métodos de uso de composiciones de poliéster de polioli alifáticos tales como en la formación de mezclas de resinas, composiciones pre-poliméricas que comprenden las mezclas de resinas que incorporan las composiciones de polioli, los procedimientos de fabricación y utilización de composiciones de pre-polímero que incorporan las composiciones de polioles de la invención, las composiciones de poliuretano (PU) y poliisocianurato (PIR) que incorporan las composiciones de pre-polímeros que contienen polioles para aplicaciones flexibles, compuestos de poliuretano para aplicaciones rígidas, composiciones de espuma, métodos de fabricación de composiciones de espuma, métodos de utilización de composiciones de espuma, PIR y/o espumas PIR, métodos de utilización de espumas PU y/o PIR, composiciones de revestimiento de PU, composiciones, métodos de uso de composiciones de revestimiento de PU, compuestos adhesivos de PU, métodos de fabricación de composiciones adhesivas de PU, métodos para preparar composiciones adhesivas de PU, procedimientos de fabricación de composiciones de aglutinantes de PU, y similares.

[0011] Por ejemplo, la invención puede proporcionar nuevos materiales, la incorporación de poliuretano de la invención y composiciones de poliisocianurato, útiles para revestimientos, adhesivos, elastómeros, selladores, aglutinantes, y similares. Más específicamente, la invención puede proporcionar revestimientos para composiciones de fertilizantes de liberación controlada que incorporan composiciones de polioles preparadas por métodos de la invención.

[0012] La presente invención puede proporcionar composiciones de polioli mediante la aplicación de procedimientos de la invención, comenzando con una corriente de subproductos derivados de productos de oxidación de ciclohexano, en el que la composición de polioli se obtiene por, a partir de uno o más de los siguientes: un extracto de agua (agua de lavado), un extracto acuoso concentrado (ácido COP) o un residuo no volátil (NVR).

[0013] La presente invención proporciona un método para preparar una composición de polioli, comprendiendo el método:

(a) calentar una mezcla de subproducto que comprende:

- i) un extracto acuoso de un producto de reacción de oxidación de ciclohexano, eventualmente concentrado; o,
- ii) un residuo no volátil de un producto de reacción de oxidación de ciclohexano, opcionalmente concentrado; o una mezcla de los mismos;

opcionalmente bajo vacío, o opcionalmente con un rociado de gas inerte, para eliminar componentes monofuncionales y agua; y entonces,

5 (b) añadir uno o más compuestos polihidroxílicos, y opcionalmente, un catalizador; opcionalmente bajo vacío, o opcionalmente con un escape de gas inerte; y después de añadir uno o más compuestos polihidroxílicos, continuando con el calentamiento de la mezcla resultante para eliminar los componentes monofuncionales y agua por destilación. De este modo, la invención puede proporcionar composiciones de polioles de varias fuentes a través del procesamiento de corrientes de subproducto de procesos de oxidación de ciclohexano.

10 **[0014]** Componentes monofuncionales incluyen, *inter alia*, ácidos monocarboxílicos tales como ácido fórmico, ácido acético, y similares; y también componentes monofuncionales incluyen compuestos monohidroxílicos, es decir, alcoholes monohídricos, tales como ciclohexanol.

15 **[0015]** El método incluye una etapa de calentamiento de la mezcla de subproducto, opcionalmente bajo vacío, u opcionalmente con un burbujeo de gas inerte, para eliminar los componentes monofuncionales y agua, antes de añadir uno o más compuestos de polihidroxi, continuando, a continuación, con el calentamiento de la mezcla resultante. Un polioliol puede ser un glicol, o puede ser un triol, tetraol o polioliol superior tal como un sacárido, alcohol de azúcar, y similares.

20 **[0016]** El método puede incluir además la adición de ácidos policarboxílicos, o ésteres o anhídridos de los mismos; o añadir materiales hidrofóbicos; o cualquier combinación de los mismos; antes o durante el proceso de calentamiento y destilación.

25 **[0017]** El proceso de calentamiento y destilación puede utilizar vacío, burbujeo de gas inerte, vapor de agua sobrecalentado, equipos especiales, tales como diversos tipos de evaporadores, o combinaciones de los mismos, para mejorar la transferencia de masa y la eliminación de agua y componentes monofuncionales.

30 **[0018]** La cantidad relativa de compuestos polihidroxilados y otros componentes opcionales que se añaden se pueden ajustar para proporcionar un producto de polioliol con un índice de acidez favorablemente bajo (como se determina por el método ASTM estándar, preferiblemente menos de 10 mg de KOH/g de muestra, más preferiblemente menos de 5 mg de KOH/g de muestra) y un número OH favorablemente alto (un valor estándar en la química del polioliol, determinado por un método ASTM) de aproximadamente 30 a aproximadamente 500 mg de KOH/gm de muestra o de aproximadamente 100 a aproximadamente 500 mg de KOH/g de muestra. Si no se alcanzan inicialmente los valores de ácido e OH, el producto obtenido puede recalentarse en presencia de polioliol adicional (glicol).

35 **[0019]** Por ejemplo, un contenido restante de los componentes monofuncionales siguientes a la etapa de calentamiento puede ser de aproximadamente 10% o menos, o puede ser de aproximadamente 5% o menos, o puede ser de 2% o menos de la mezcla de reacción, en peso. Por ejemplo, el método puede comprender añadir el catalizador a la mezcla de subproductos, calentando a continuación para eliminar los componentes monofuncionales; y/o, el método puede comprender la adición de un compuesto polihidroxílico calentando a continuación para eliminar componentes monofuncionales, o puede comprender el calentamiento antes de, simultáneamente con, y/o después de la adición del compuesto polihidroxílico. Un compuesto polihidroxilado puede ser: polioles de diol (glicol), triol, o polioles de funcionalidad superior, incluyendo pero sin limitarse a etilenglicol, dietilenglicol, polietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol, o una combinación de los mismos.

40 **[0020]** Además, una tercera composición que comprende un polifuncional (es decir, policarboxílico) ácido, éster o anhídrido; y/o un material hidrófobo; puede añadirse, por ejemplo, antes o simultáneamente con el calentamiento de la mezcla para eliminar agua y componentes monofuncionales. Los ejemplos incluyen ácidos aromáticos polifuncionales, anhídridos, y ésteres polifuncionales de los mismos, (por ejemplo, un monoéster de diol), y ácidos alifáticos polifuncionales, anhídridos y ésteres polifuncionales de los mismos.

45 **[0021]** Un ácido policarboxílico puede ser un: diácido, triácido, o ácido policarboxílico de mayor funcionalidad o correspondiente éster o anhídrido incluyendo pero no limitado a polifuncionales ácidos aromáticos, anhídridos aromáticos polifuncionales, y ésteres aromáticos polifuncionales (por ejemplo, un monoéster diol), y ácidos polifuncionales, anhídridos y ésteres polifuncionales tales como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido sebáico, ácido azelaico, ácido dodecanodioico, ácido cítrico, anhídrido succínico, anhídrido ftálico, succinato de dimetilo, glutarato de dimetilo, adipato de dimetilo, tereftalato de dimetilo y una combinación de los mismos.

50 **[0022]** Un material hidrófobo puede ser un aceite vegetal (es decir, un aceite de origen vegetal), o un ácido graso o éster derivado del mismo; un aceite animal (es decir, un aceite derivado de un animal), o un ácido graso o éster derivado de los mismos; o un aceite sintético, un ácido graso sintético o un éster graso sintético. Por un aceite se entiende un compuesto hidrófobo independientemente de su estado físico a temperatura ambiente; es decir, un aceite puede ser un sólido, tal como una grasa sólida, a temperatura ambiente.

5 **[0023]** Por lo tanto, más específicamente, la invención puede proporcionar un método de fabricación de un polioli de poliéster alifático, que comprende el procesamiento de una mezcla de subproducto a partir de un extracto de agua (agua de lavado), o un extracto de agua concentrada (ácido COP), o un residuo no volátil (NVR), o una mezcla de los mismos, mediante la adición de uno o más compuestos polihidroxílicos después de calentar la mezcla de subproductos para eliminar los componentes monofuncionales y agua, y después eliminar por calentamiento y destilación al menos una porción del agua junto con mono componentes funcionales de la mezcla, de modo que permanecen en la mezcla aproximadamente un 10% o menos, o un 5% o menos, o un 2% o menos en peso de componentes monofuncionales totales. Opcionalmente, se puede añadir una tercera composición, o un material hidrófobo, o ambos, a la mezcla de subproductos, con calentamiento y destilación; formando así el polioli de poliéster alifático.

15 **[0024]** Por consiguiente, un método de la invención puede comprender además la adición de un ácido policarboxílico, éster o anhídrido después calentando para eliminar los componentes monofuncionales; y/o el método puede comprender añadir un material hidrófobo y luego calentar para eliminar los componentes monofuncionales. A continuación, si el número de ácido y el número de OH no son óptimos para un uso planificado, pueden ajustarse adicionalmente añadiendo un compuesto polihidroxílico adicional (por ejemplo, glicol) y calentamiento adicional, opcionalmente en presencia de un catalizador, con destilación para eliminar cualesquiera otros componentes monofuncionales y/o agua.

20 **[0025]** La invención puede proporcionar una composición preparada por un método como se describió anteriormente. Las composiciones preparadas por los métodos de la invención pueden incluir adicionalmente uno o más componentes conocidos por los expertos en la técnica y dependientes del uso final. Dichos componentes pueden incluir otros polioles, disolventes, catalizadores, extendedores de cadena, agentes reticulantes, agentes curativos, tensioactivos, agentes de soplado, cargas, retardantes de llama, plastificantes, estabilizadores de luz, colorantes, ceras, biocidas, minerales, micronutrientes, inhibidores, estabilizadores u otros compuestos orgánicos o aditivos inorgánicos.

30 **[0026]** Una composición de polioli de la invención o preparado por un método de la invención, se pueden utilizar en la formación de una mezcla de resina, adecuado como un componente de "lado B" de una composición pre-polímera. La mezcla de resina comprende la composición de polioli y puede comprender además los otros polioles, disolventes, catalizadores, extendedores de cadena, agentes de reticulación, curtientes, tensioactivos, agentes de soplado, cargas, retardantes de llama, plastificantes, estabilizadores de luz, colorantes, ceras, minerales, micronutrientes, inhibidores, estabilizadores u otros aditivos orgánicos o inorgánicos.

35 **[0027]** La mezcla de resina de la invención puede hacerse reaccionar con un isocianato polifuncional ("componente del lado A"), tal como diisocianato de difenilo de metileno (MDI) o un MDI polimérico (PMDI), para proporcionar una composición de pre-polímero de la invención, que por reacción de los componentes del lado A y del lado B puede proporcionar un poliuretano o un poliisocianurato según la invención, dependiendo de las condiciones específicas utilizadas. De este modo, la invención proporciona además composiciones poliméricas de poliuretano o poliisocianurato, métodos de preparación de las composiciones poliméricas, y métodos de uso de las composiciones poliméricas.

45 **[0028]** Por lo tanto, más específicamente, la invención puede proporcionar un método de fabricación de un polioli de poliéster alifático, que comprende el procesamiento de una mezcla de subproducto a partir de un extracto de agua (agua de lavado), o un extracto de agua concentrada (ácido COP), o un residuo no volátil (NVR), o mezcla de los mismos, añadiendo uno o más compuestos polihidroxílicos después de calentar la mezcla de subproductos para eliminar los componentes monofuncionales y agua, y después retirar por calentamiento y destilación al menos una porción del agua junto con componentes monofuncionales libres y unidos de la mezcla, de modo que permanecen en la mezcla aproximadamente un 10% o menos, o un 5% o menos, o un 2% o menos en peso de componentes monofuncionales totales. Opcionalmente, se puede añadir una tercera composición, o un material hidrófobo, o ambos, a la mezcla de subproductos, con calentamiento y destilación; formando así el polioli de poliéster alifático.

55 **[0029]** Por consiguiente, un método de la invención puede comprender además la adición de un ácido policarboxílico, éster o anhídrido después calentando para eliminar los componentes monofuncionales; y/o el método puede comprender añadir un material hidrófobo y luego calentar para eliminar los componentes monofuncionales. A continuación, si el número de ácido y el número de OH no son óptimos para un uso planificado, pueden ajustarse adicionalmente añadiendo un compuesto polihidroxílico adicional (por ejemplo, glicol) y calentamiento adicional, opcionalmente en presencia de un catalizador, con destilación para eliminar cualesquiera otros componentes monofuncionales y/o agua, hasta que el número de ácido sea suficientemente bajo y el valor de OH sea suficientemente alto.

65 **[0030]** La invención puede proporcionar un poliuretano (PU) o polímero de poliisocianurato (PIR) a partir de un polioli de la invención o preparado por un método de la invención, por reacción de la composición de polioli con un isocianato polifuncional para proporcionar un polímero pre-PU o PIR, que al ponerse bajo condiciones adecuadas puede establecerse para proporcionar un polímero PU o PIR. Se conoce el uso de diversas aminas y poliaminas como agentes de curado, reticulantes o extensores de cadena y se debe entender que cuando se usan aminas

primarias o secundarias como tales, pueden estar presentes enlaces de urea en el polímero resultante. Un polímero de la invención puede ser útil como revestimiento, por ejemplo, un recubrimiento de fertilizante de liberación controlada; un adhesivo; un sellador; o un aglutinante, por ejemplo, un aglutinante de madera. Un polímero PU o PIR de la invención o preparado por un método de la invención puede unirse para una composición reforzada con fibras, tal como un compuesto reforzado con fibra de madera. Un polímero PU o PIR de la invención puede incluir además otros polioles, disolventes, catalizadores, extendedores de cadena, agentes reticulantes, agentes curativos, tensioactivos, agentes de soplado, cargas, retardantes de llama, plastificantes, estabilizadores de la luz, colorantes, ceras, biocidas, minerales, micronutrientes, inhibidores, estabilizadores u otros aditivos orgánicos o inorgánicos. Por ejemplo, un fertilizante de liberación controlada de la invención puede incluir un revestimiento que contiene biocidas, micronutrientes y similares.

[0031] Por ejemplo, un polímero de PU o PIR de la invención se puede utilizar como un revestimiento de fertilizantes de liberación controlada, como se enseña en solicitudes de patente publicadas US 2010/0307211 a Xing et al., 2010/0275665 de Ogle et al., 2010/0233332 a Xing et al., 2010/0186470 de Xing et al., Patente US 7.544.736B2 de Kazemizadeh et al., Solicitud de Publicación US 2008/010878A1 de Kazemizadeh, Patente US 7.267.707 de Rosenthal et al., Publicación de la Solicitud de Patente US 2006/0222735A1 a Rosenthal et al., Patente US 5.435.821 de Duvdevani y otros, Patente US 5.538.531 de Hudson et al.. Un fertilizante en partículas revestido con PU o PIR de la invención puede prepararse recubriendo un material fertilizante en partículas con un pre-polímero de la invención, dejando después que la composición prepolimérica se establezca para proporcionar un revestimiento polimérico del material fertilizante. Un fertilizante recubierto con un polímero de la invención puede proporcionar composiciones de fertilizante mejoradas, es decir, más prolongadas o mejoradas de liberación controlada. Los inventores de la presente invención han descubierto inesperadamente que mediante el uso de un tercer componente que comprende un componente aromático tal como un políácido aromático, éster activado, éster polifuncional o anhídrido, se pueden obtener composiciones de fertilizantes recubiertas que tienen propiedades de liberación prolongada mejoradas bajo condiciones de campo.

[0032] La invención puede proporcionar una composición de espuma, que comprende una composición de pre-polímero de la invención o preparada por un método de la invención, con un agente de soplado. La composición de espuma puede ser una espuma de pulverización. Por ejemplo, la invención puede proporcionar un fertilizante extruido de espuma pulverizable.

[0033] Por consiguiente, la invención proporciona soluciones técnicas a los problemas de mejorar el valor y el uso de corrientes de subproductos resultantes de las operaciones industriales químicas a gran escala, tales como las operaciones de fabricación de nylon que implica una etapa de oxidación de ciclohexano a los productos de ciclohexanol/ciclohexanona, ideando técnicamente y usos económicamente viables para las corrientes de subproducto. Los métodos y composiciones de la invención proporcionan un uso de mayor valor para estas corrientes de subproducto que la simple combustión de las corrientes por su valor de calor. Utilizando los componentes orgánicos de estas corrientes de subproductos como fuentes de polioles útiles para la síntesis de polímeros tales como poliuretanos y poliisocianuratos, la presente invención resuelve los problemas técnicos de mejorar los usos y beneficios económicos de las operaciones de procesamiento químico.

Breve descripción de la figura

[0034] La Figura 1 muestra un gráfico de las velocidades de liberación de fertilizantes en condiciones de campo a partir de cinco ejemplos de composiciones de fertilizante de liberación controlada que tienen proporciones variables de constituyentes aromáticos con respecto a componentes alifáticos y hidrofóbicos, en relación con el retraso en la liberación del fertilizante.

Descripción detallada

[0035] A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en este documento tienen el mismo significado que se entiende comúnmente por un experto ordinario en la técnica a la que pertenece esta descripción. Aunque se pueden usar también métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos aquí, en la práctica o prueba de la presente descripción, se describen ahora los métodos y materiales adecuados.

[0036] Como será evidente para los expertos en la técnica al leer esta descripción, cada una de las realizaciones individuales descritas e ilustradas en el presente documento tiene componentes discretos y características que pueden separarse fácilmente a partir de o combinado con las características de cualquiera de las otras varias realizaciones. Cualquier método recitado puede llevarse a cabo en el orden de los eventos recitados o en cualquier otro orden que sea lógicamente posible.

[0037] Las realizaciones de la presente descripción emplearán, a menos que se indique lo contrario, técnicas de la química, la química polimérica, la química de la espuma, y similares, que están dentro de la experiencia de la técnica. Tales técnicas se explican completamente en la literatura.

[0038] Los siguientes ejemplos se exponen a fin de proporcionar a los expertos ordinarios en la técnica una

exposición y descripción completa de cómo llevar a cabo los métodos y el uso de las composiciones y los compuestos descritos y reivindicados en este documento. Se han hecho esfuerzos para asegurar la exactitud con respecto a los números (por ejemplo, cantidades, temperatura, etc.), pero algunos errores y desviaciones deben tenerse en cuenta. A menos que se indique lo contrario, las partes son partes en peso, la temperatura es en °C y la presión está en atmósferas. La temperatura y presión estándar se definen como 20°C y 1 atmósfera absoluta.

[0039] Como se usa en esta especificación y las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una", "el" y "ella" incluyen referentes plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Así, por ejemplo, la referencia a "un soporte" incluye una pluralidad de soportes. En esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones que siguen, se hará referencia a una serie de términos que se definirán para tener los siguientes significados a menos que aparezca una intención contraria.

[0040] Todas las composiciones por ciento se dan como porcentajes en peso, a menos que se indique lo contrario. Cuando se hace referencia a las soluciones de los componentes, los porcentajes se refieren a los porcentajes en peso de la composición incluyendo el disolvente (por ejemplo, agua) a menos que se indique lo contrario.

[0041] Todos los pesos moleculares medios de los polímeros son pesos moleculares medios ponderales, a menos que se especifique lo contrario.

[0042] Debe observarse que las proporciones, concentraciones, cantidades y otros datos numéricos pueden expresarse aquí en un formato de rango. Debe entenderse que dicho formato de intervalo se utiliza por conveniencia y brevedad y, por lo tanto, debe interpretarse de una manera flexible para incluir no sólo los valores numéricos explícitamente recitados como los límites de la gama, sino también para incluir todos los individuos valores numéricos o sub-rangos abarcados dentro de ese rango como si cada valor numérico y sub-rango incluya "aproximadamente x" a aproximadamente "y". A efectos de ilustración, un intervalo de concentración de "aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5%" debería interpretarse para incluir no sólo la concentración citada explícitamente de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 5% en peso, sino que también incluyen concentraciones individuales (por ejemplo, 1%, 2%, 3% y 4%) y los sub-intervalos (por ejemplo, 0,5%, 1,1%, 2,2%, 3,3% y 4,4%) dentro del intervalo indicado. En una realización, el término "aproximadamente" puede incluir el redondeo tradicional según figuras significativas del valor numérico. Además, la frase "aproximadamente x" a "y" incluye "aproximadamente x" a "y".

[0043] El término "índice de hidroxilo" indica la cantidad total de grupos de hidroxilo residuales presentes en el material. El valor de hidroxilo, también denominado en este documento número de hidroxilo, se indica en mg de KOH/g (es decir, mg KOH por gramo de muestra) y se mide de acuerdo con métodos bien conocidos tales como la norma ASTM D 1957 o ASTM E1899.

[0044] El término "funcionalidad media", o "funcionalidad de hidroxilo media" de un poliol indica el número de grupos OH por molécula, en promedio. La funcionalidad media de un isocianato se refiere al número de grupos -NCO por molécula, en promedio.

[0045] El término "índice de acidez" correspondientemente indica la concentración de grupos de ácido carboxílico presentes en el material, y se expresa en términos de mg de KOH/g (es decir, mg de KOH por gramo de muestra), y se mide de acuerdo con los métodos bien conocidos tales como la norma ASTM D 4662 o ASTM D1613.

[0046] La cantidad de isocianato (-NCO) presente en la composición de pre-polímero se puede expresar en términos de un "índice de reacción de isocianato", también llamado "índice de isocianato", "índice de NCO" o simplemente "índice". Aquí y convencionalmente en la técnica, un índice de reacción de isocianato de 100 corresponde a 1,0 grupo isocianato (-NCO) por átomo de hidrógeno activo. Detalles adicionales con respecto al índice NCO se describen en la Patente US 6.884.824. Los índices típicos de isocianato para la espuma de poliuretano pulverizado (PU) oscilan entre aproximadamente 110°C y 120°C. Como se indica en "The Polyurethanes Book" de Huntsman [The Polyurethanes Book, Ed. David Randall y Steve Lee, Wiley (2003), ISBN 0-470-85041-8], Isocyanate Index es la medida del exceso de isocianato usada en relación con la cantidad equivalente teórica requerida. Por ejemplo, un índice de 105 indica que se está usando un exceso del 5% de isocianato.

[0047] El término "grupo alifático" se refiere a un lineal saturado o insaturado o un grupo hidrocarburo ramificado y comprende alquilo, alqueno, y alquino, por ejemplo.

[0048] Los términos "poliol" o "poliol alifático" se refiere a un poliol preparado a partir de una mezcla de monómeros funcionales alifáticos (subproductos) de un proceso de oxidación de ciclohexano, la funcionalidad media mayor que 1. Tales polioles pueden ser preparados a partir de extractos de agua o residuos no volátiles que son corrientes de subproductos resultantes de procesos de oxidación con ciclohexano.

[0049] Los términos "alq" o "alquilo" se refieren a grupos de hidrocarburos de cadena lineal o ramificada, que pueden tener de 1 a 20 átomos de carbono, tal como de 1 a 12 átomos de carbono, por ejemplo 1 a 8 átomos de carbono; incluyendo grupos tales como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, t-butilo, pentilo, hexilo,

heptilo, n-octilo, dodecilo, amilo, 2-etilhexilo y similares. Un grupo alquilo está opcionalmente sustituido, a menos que se indique lo contrario, con uno o más grupos, seleccionados de arilo (opcionalmente sustituido), heterociclo (opcionalmente sustituido), carbociclo (opcionalmente sustituido), halo, hidroxilo, hidroxilo protegido, alcoxi (por ejemplo, C₁ a C₇) (opcionalmente sustituido), poli (oxialquileno) (por ejemplo, grupos etoxilados o propoxilados), acilo (por ejemplo, C₁ a C₇), ariloxi (opcionalmente sustituido), alquiléster (opcionalmente sustituido), ariléster (opcionalmente sustituido), amino, amino sustituido, amino (amino disustituido), amino protegido, amido, lactama, urea, uretano, sulfonilo, aminoalquilo sustituido, y similares.

[0050] Los términos "aromático", "ar" o "arilo" se refieren a grupos homocíclicos aromáticos que contienen anillo (es decir, de hidrocarburos) mono-, bi-, o tricíclico, por ejemplo que tienen 6 a 12 miembros, tales como fenilo, naftilo y bifenilo. Un grupo arilo está opcionalmente sustituido, a menos que se indique lo contrario, con uno o más grupos, seleccionados de alquilo (alquilo opcionalmente sustituido), alqueno (opcionalmente sustituido), arilo (opcionalmente sustituido), heterociclo (opcionalmente sustituido), halo, hidroxilo, alcoxi (opcionalmente sustituido), poli (oxialquileno) (por ejemplo, grupos etoxilados o propoxilados), ariloxi (opcionalmente sustituido), alcanóilo (opcionalmente sustituido), aroilo, (opcionalmente sustituido), alquiléster (opcionalmente sustituido), ariléster (opcionalmente sustituido), ciano, nitro, amino, amino, amido, lactama, urea, uretano, sulfonilo, y similares sustituido. Opcionalmente, constituyentes subadyacentes, junto con los átomos a los que están unidos, forman un anillo de 3 a 7 miembros.

[0051] El término o frases "componentes monofuncionales" o "compuestos monofuncionales" se refiere a compuestos en forma libre, o unidos a otros compuestos por enlaces de éster, donde cada componente monofuncional o compuesto contiene sólo un único grupo funcional reactivo. Por ejemplo, el metanol es un componente monofuncional libre, y un éster metílico de un diácido es un componente monofuncional unido. Los términos deben entenderse en el contexto en el que se utilizan. Por ejemplo, en el contexto de la preparación de un poliol de poliéster, los grupos reactivos incluyen grupos de ácido e hidroxilo carboxílicos ya que son capaces de reaccionar con el grupo funcional complementario en otro compuesto monomérico para formar un enlace de éster. Grupos funcionales no reactivos, tales como cetona o alqueno no se incluyen en la determinación de si un componente es monofuncional, ya que tales grupos no participan en la formación de un poliol de poliéster. En otras palabras, un compuesto monomérico que contiene un grupo hidroxilo y un grupo cetona sería considerado un compuesto monofuncional en el contexto en el presente documento. Del mismo modo, un compuesto monomérico que contiene un grupo hidroxilo sería considerado un compuesto monofuncional en el contexto en el presente documento.

[0052] Componentes o compuestos monofuncionales (por ejemplo, mono-ácidos, mono-alcoholes, y similares) pueden incluir los unidos y/o los no unidos, e incluyen: ácido fórmico, ácido acético, ciclohexanol (por ejemplo, unidos, pueden incluir ciclohexanol obligado a ácido adípico), ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, propanol (por ejemplo, 1-propanol y 2-propanol), butanol (por ejemplo, 1-butanol, 2-butanol, etc.), pentanol (por ejemplo, 1-pentanol, 2-pentanol, etc.), hexanol (por ejemplo, 1-hexanol, 2-hexanol, etc.), y similares. La referencia a "la eliminación de componentes monofuncionales" compuestos monofuncionales, tales como "eliminación de componentes monofuncionales libres y unidos" se refiere a la eliminación de la mezcla de referencia, tal como por calentamiento y destilación, ambos componentes monofuncionales (por ejemplo, ácidos monocarboxílicos, compuestos libres mono-hidroxilo, y similares), y aquellos productos que pueden derivarse de la escisión de componentes monofuncionales encuadrados en las condiciones de extracción (por ejemplo, calor, vacío, catálisis ácida) para producir componentes monofuncionales libres en el curso de la etapa del proceso, que se eliminan por destilación o similar junto con los componentes monofuncionales libres.

[0053] Un "polifuncional" o "compuesto polifuncional", como se usa aquí, se refiere a compuestos que tienen más de un único grupo funcional capaz de formar nuevos enlaces en las condiciones de calentamiento y, opcionalmente, la catálisis como se describe aquí. Los ejemplos incluyen diácidos, dioles, hidroxilácidos, hidroxilésteres, y similares.

[0054] Las presiones reportadas como libras por pulgada cuadrada (psig) son en relación con una atmósfera. 1 libra por pulgada cuadrada = 6.895 kilopascales. Una atmósfera es equivalente a 101,325 kilopascales, y una atmósfera es de aproximadamente 14,7 libras por pulgada cuadrada absoluta (psia) o aproximadamente 0 libras por pulgada cuadrada (psig).

[0055] El término "aproximadamente" tal como se utiliza en la presente memoria, cuando se refiere a un valor o intervalo numérico, permite un grado de variabilidad en el valor o intervalo de, por ejemplo, dentro del 10%, o dentro de 5% de un valor establecido o de un límite indicado de un rango.

[0056] Además, cuando se describen características o aspectos de la invención en términos de grupos de Markush, los expertos en la técnica reconocerán que la invención también se describe de este modo en términos de cualquier miembro individual o subgrupo de miembros del grupo Markush. Por ejemplo, si X se describe como seleccionado del grupo que consiste en bromo, cloro, y yodo, se describen completamente reivindicaciones para X siendo bromo y reivindicaciones para X siendo bromo y cloro. Además, cuando se describen características o aspectos de la invención en términos de grupos de Markush, los expertos en la técnica reconocerán que la invención también se describe de este modo en términos de cualquier combinación de los miembros individuales o subgrupos de

miembros de grupos de Markush. Así, por ejemplo, si se describe X como seleccionado del grupo que consiste en bromo, cloro y yodo, e Y se describe como seleccionado del grupo que consiste en metilo, etilo y propilo, afirma en ellos X es bromo e Y metilo se describen completamente.

5 **[0057]** Si un valor de una variable que es necesariamente un número entero, por ejemplo, el número de átomos de carbono en un grupo alquilo o el número de sustituyentes en un anillo, se describe como un intervalo, por ejemplo, 0-4, lo que se entiende es que el valor puede ser cualquier número entero entre 0 y 4 inclusive, es decir, 0, 1, 2, 3, o 4.

10 **[0058]** En diversas realizaciones, el compuesto o conjunto de compuestos, tal como se utilizan en los métodos de la invención, puede ser cualquiera de las combinaciones y/o sub-combinaciones de las realizaciones arriba mencionadas.

15 **[0059]** En diversas realizaciones, se proporciona un compuesto como se muestra en cualquiera de los ejemplos, o entre los compuestos de ejemplo. Salvedades pueden aplicarse a cualquiera de las categorías descritas o realizaciones en las que una cualquiera o más de las otras formas de realización divulgadas o especies pueden estar excluidas de tales categorías o formas de realización.

20 **[0060]** Las frases tales como "bajo condiciones adecuadas para proporcionar" o "bajo condiciones suficientes para producir" o similares, en el contexto de métodos de síntesis, como se usa aquí se refiere a condiciones de reacción, tales como tiempo, temperatura, disolvente, reactivo concentraciones, y similares, que están dentro de la habilidad ordinaria para un experimentador para variar, que proporcionan una cantidad útil o el rendimiento de un producto de reacción. No es necesario que el producto de reacción deseado sea el único producto de reacción o de que los materiales de partida se consumieron completamente, siempre que el producto de reacción deseado se puede aislar o de otra manera utilizarse adicionalmente.

25 **[0061]** Por "químicamente factible" se entiende una disposición de unión o un compuesto en el que no se violan las normas generalmente entendidas de estructura orgánica; por ejemplo una estructura dentro de una definición de una reclamación que contendría en ciertas situaciones un átomo de carbono pentavalente que no existiría en la naturaleza sería entendido para no estar dentro de la reclamación. Las estructuras descritas en este documento, en todas sus formas de realización están destinadas a incluir sólo las estructuras "químicamente factibles", y cualesquiera estructuras recitadas que no son químicamente factibles, por ejemplo en una estructura mostrada con átomos o grupos de variables, no están destinadas a ser divulgadas o que aquí se reivindican. *Mezclas de subproductos: agua de lavado, ácido COP, y residuos no volátiles.*

35 **[0062]** Corrientes de subproductos de proceso de oxidación de ciclohexano disponibles incluyen "agua de lavado" (la corriente acuosa producida por la extracción de agua de oxidato de ciclohexano); "ácido COP", un concentrado del agua de lavado producido por eliminación de al menos una parte del agua; y residuos no volátiles de "NVR" (los fondos de destilación de alto punto de ebullición de la recuperación por destilación de productos de proceso principal ciclohexanol y ciclohexanona). Estas corrientes de subproductos se pueden convertir a composiciones de poliol de la invención como se describe y reivindica en este documento, que luego se puede utilizar, por ejemplo, en la producción de polímeros de poliuretano y poliisocianurato de la invención a través de composiciones pre-poliméricas de la invención, siendo útiles dichos polímeros y sus composiciones pre-poliméricas precursoras en los diversos productos tales como revestimientos, aglutinantes, y similares, como se describe y reivindica en este documento.

45 **[0063]** La mezcla de subproducto que se procesa a través de los métodos de la invención en el presente documento para proporcionar la composición de poliol de la invención se pueden derivar de uno o una combinación de agua de lavado, ácido COP, NVR, o una combinación de los mismos. Por "una combinación de los mismos", se entiende uno cualquiera o una combinación de dos (agua de lavado y ácido COP; agua de lavado y NVR; o COP y NVR) o una combinación de los tres (ácido COP agua de lavado, y NVR). Ácido COP puede ser proporcionado por contacto con productos de oxidación de ciclohexano de aire con agua en una etapa de extracción y separación de la fase acuosa de agua de lavado, seguido por concentración por evaporación o similar. El agua de lavado puede ser tratada térmicamente para destruir los peróxidos que pueden plantear dificultades durante el almacenamiento y transporte. El agua de lavado se puede concentrar por eliminación parcial del agua para reducir el volumen de almacenamiento y los costos de transporte.

55 **[0064]** Agua de lavado puede contener aproximadamente 70% a 90% en peso de agua, por ejemplo, aproximadamente 85% en peso de agua. Ácido COP generalmente puede contener aproximadamente 10% a 70% en peso de agua, por ejemplo, aproximadamente 10% a 50% en peso de agua. NVR puede contener aproximadamente 10% a 50% en peso de agua.

60 **[0065]** Agua de lavado, ácido COP, o NVR, o una combinación de los mismos, pueden incluir subproductos monofuncionales y polifuncionales de la reacción de oxidación de ciclohexano o proceso, en forma libre y/o unida. Por "forma libre" se entiende que los compuestos monofuncionales no se unen covalentemente a otros compuestos a través de enlaces (por ejemplo, enlaces de éster) sujetos a la escisión en el proceso de calentamiento y destilación, opcionalmente en presencia de un catalizador de transesterificación. Por "forma unida" se entiende que los compuestos monofuncionales están unidos por enlaces covalentes sujetos a la escisión en el proceso de

calentamiento y destilación (por ejemplo, enlaces de éster), opcionalmente en presencia de un catalizador de transesterificación. En el proceso de calentamiento, los compuestos monofuncionales libres presentes en la mezcla de subproducto pueden separar por destilación de la mezcla. Compuestos monofuncionales unidos, pueden someterse a la hidrólisis o transesterificación, la liberación de la forma libre de los compuestos monofuncionales, que entonces también se pueden eliminar de la mezcla por destilación.

[0066] Los tipos de grupos funcionales presentes en los componentes orgánicos de los compuestos presentes en una mezcla de subproducto de una reacción de oxidación de ciclohexano puede incluir: un ácido (por ejemplo, un ácido carboxílico monobásico y un ácido carboxílico dibásico), un peróxido (por ejemplo, un hidroperóxido, un peróxido de dialquilo), una cetona (por ejemplo, una cetona alifática o cicloalifática), un alcohol (por ejemplo, un alcohol alifático, un alcohol cicloalifático), un éster (por ejemplo, un éster alifático, un éster cicloalifático), un aldehído (por ejemplo, un aldehído alifático, aldehído-ácido), una lactona (por ejemplo, una lactona alifática), y un alqueno (por ejemplo, un cetona-alqueno, un ácido alqueno, un alcohol alqueno); o una combinación de los mismos o diferentes grupos funcionales en una única molécula (por ejemplo, un hidroxiaácido, un di-ácido, un cetona-ácido, un aldehído-ácido, un diol, o un ácido-hidroperóxido).

[0067] Por ejemplo, en la mezcla de subproducto, antes del tratamiento térmico, monoácidos (compuestos monofuncionales) pueden incluir: ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, y similares. Estos pueden estar presentes en forma libre, o en forma unida como formiatos, acetatos, propionatos, y ésteres similares con compuestos hidroxilo. Diácidos pueden incluir ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido oxálico, ácido hex-2-enodioico, y similares. Estos pueden estar presentes en forma libre o en formas unidas también, pero no se eliminan por destilación en un grado significativo en la etapa de calentamiento. Peróxidos pueden incluir ciclohexilo, hidroperóxido hidroxycaproico, y similares. Las cetonas pueden incluir ciclohexanona, ciclohexanona, y similares.

[0068] Ácidos cetona pueden incluir un ácido alfa-cetona (por ejemplo, un ácido 2-oxo tal como ácido pirúvico), un ácido beta-cetona (por ejemplo, un ácido 3-oxo tal como ácido acetoacético), un ácido gamma-cetona (por ejemplo, un ácido 4-oxo tal como ácido levulínico), un ácido caproico 5-oxo, y similares. Cetona-ácidos que contienen solamente un grupo de ácido carboxílico y no hay grupos hidroxilo, tales como los ejemplos anteriores, se consideran compuestos monofuncionales en el presente documento, y se pueden retirar durante el proceso de calentamiento/destilación.

[0069] En la mezcla de subproducto, antes del tratamiento térmico, alcoholes monofuncionales pueden incluir ciclohexanol, propanol (por ejemplo, 1-propanol y 2-propanol), butanol (por ejemplo, 1-butanol, 2-butanol, etc.), pentanol (por ejemplo, 1-pentanol, 2-pentanol, etc.), hexanol (por ejemplo, 1-hexanol, 2-hexanol, etc.). Estos pueden estar presentes en forma libre, y pueden estar presentes también en forma unida, por ejemplo, en combinación con grupos de ácido carboxílico en forma de ésteres de los mismos. En la mezcla de subproducto, dioles pueden incluir, 1,2-, 1,3-, y 1,4-ciclohexanodioles, un isómero butanodiol, un isómero pentanodiol, y similares.

[0070] Los componentes de las corrientes de subproducto de agua de lavado, ácido COP, y NVR pueden incluir compuestos monofuncionales, tanto libres como enlazados, y compuestos polifuncionales, incluyendo alcoholes, ácidos carboxílicos, y otros tipos de compuestos funcionales tales como cetonas, aldehídos, peróxidos y otros compuestos oxigenados. Los alcoholes pueden formar vínculos de éster y/o poliéster con un grupo ácido funcional presente en agua de lavado, ácido COP, NVR, o una combinación de los mismos. Cuando el ácido carboxílico es un ácido mono-carboxílico, o el alcohol es un mono-ol, el resto de ácido o alcohol es, respectivamente, un monofuncional encuadrado, que puede ser liberado y retirado durante la etapa de calentamiento y destilación, opcionalmente en presencia de un catalizador tal como un ácido o un compuesto organometálico. Cuando el ácido carboxílico es un diácido, o el alcohol es un diol, los compuestos polifuncionales pueden llegar a ser incorporados en la composición de poliol de la invención. Para los componentes de la mezcla de subproducto que tienen dos grupos funcionales reactivos diferentes, estos también pueden llegar a ser incorporados en la composición de poliol de la invención por las etapas de procesamiento descritas y reivindicadas en la presente memoria. Por ejemplo, un hidroxiaácido puede formar vínculos de éster o poliéster con ellos mismos o con otros materiales polifuncionales presentes en la mezcla.

[0071] Más específicamente, el ácido adípico puede formar un enlace éster (por ejemplo, producto de reacción de condensación) con la función alcohol en ácido hidroxycaproico. En una realización, el ácido hidroxycaproico puede formar un enlace éster (por ejemplo, producto de reacción de condensación) con la función alcohol en otro ácido hidroxycaproico. Entonces, dichos diésteres pueden ellos mismos someterse a transesterificación con eliminación de alcoholes monofuncionales y la formación de ésteres con componentes polihidroxi como glicoles.

[0072] Un hidroxiaácido puede incluir ácido hidroxycaproico, ácido hidroxivalérico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxipropiónico o ácido hidroxiacético. En una realización, el grupo funcional ácido está en un extremo de una cadena lineal (por ejemplo, una cadena de hidrocarbilo) y el grupo hidroxilo puede estar presente en diversas posiciones a lo largo de la cadena. El ácido hidroxycaproico puede incluir ácido 2-hidroxycaproico, ácido 3-hidroxycaproico, ácido 4-hidroxycaproico, ácido 5-hidroxycaproico, y el ácido 6-hidroxycaproico, en el que el grupo hidroxilo puede ser libre, o puede estar unido a un monoácido enlazado, o un poliaácido unido. El ácido hidroxivalérico puede incluir ácido 2-hidroxivalérico, ácido 3-hidroxivalérico, ácido 4-hidroxivalérico, y el ácido 5-

hidroxivalérico. El ácido hidroxibutírico puede incluir ácido 2-hidroxibutírico, ácido 3-hidroxibutírico, y ácido 4-hidroxibutírico. El ácido hidroxipropiónico puede incluir ácido 2-hidroxipropiónico y ácido 3-hidroxipropiónico.

5 **[0073]** mezclas de subproductos a partir de dos o más reacciones diferentes, por ejemplo, una de la producción de ácido adípico y la otra de la producción de caprolactama, se pueden combinar en una única mezcla de subproducto, que se puede procesar más en una composición de polioli de la invención.

Métodos polioli y composiciones

10 **[0074]** El proceso de calentamiento, opcionalmente en presencia de un catalizador tal como un catalizador de transesterificación o hidrólisis, se ha encontrado por los inventores en el presente documento para llevar a cabo el reordenamiento entre las diversas formas libres y unidas de compuestos presentes en la mezcla de subproducto, en particular, de ácidos carboxílicos y sus ésteres, y compuestos hidroxilados (alcoholes) y sus ésteres. Enlaces se rompen y forman, y, se ha descubierto inesperadamente que con la eliminación de compuestos monofuncionales por
15 destilación, el producto restante puede comprender una composición de polioli de la invención, útil para la preparación de poliuretano (PU) y polímeros de poliisocianurato (PIR) para diversas aplicaciones. Cuando esta transesterificación y separación de componentes monofuncionales se lleva a cabo en presencia de un compuesto polihidroxilado, por ejemplo, un glicol, un triol, un tetraol, o un polioli superior, la composición resultante se ha encontrado por los inventores en el presente documento para tener números de ácido favorablemente bajos y valores
20 favorablemente altos de OH para servir como composiciones de polioli adecuadas para, entre otras cosas, la preparación de composiciones pre-poliméricas con poliisocianatos, que mutuamente reaccionan y se polimerizan para formar polímeros de poliuretano y poliisocianurato de la invención.

25 **[0075]** Por consiguiente, la invención proporciona un método de preparación de una composición de polioli, comprendiendo el método:

(a) calentar una mezcla de subproducto que comprende:

30 i) un extracto de agua de un producto de reacción de oxidación de ciclohexano, opcionalmente concentrado; o,
ii) un residuo no volátil de un producto de reacción de oxidación de ciclohexano, opcionalmente concentrado; o una mezcla de los mismos, opcionalmente bajo vacío, o opcionalmente con un burbujeo de gas inerte, para eliminar los componentes monofuncionales y agua; y entonces,

35 (b) la adición de uno o más compuestos polihidroxilados, y opcionalmente, un catalizador; opcionalmente bajo vacío, o opcionalmente con un burbujeo de gas inerte; y después de la adición de uno o más compuestos polihidroxilados, se sigue calentando la mezcla resultante para eliminar los componentes monofuncionales y agua por destilación.

40 **[0076]** El método de la invención comprende una etapa de calentamiento de la mezcla de subproducto, opcionalmente bajo vacío, o opcionalmente con un burbujeo de gas inerte, para eliminar los componentes y agua monofuncionales, antes de añadir el uno o más compuestos polihidroxilados, a continuación, después de añadir el uno o más compuestos polihidroxilados, continuando con el calentamiento de la mezcla resultante. Cuando esta
45 etapa adicional de calentamiento y destilación, opcionalmente en presencia de un catalizador adecuado para reacciones de transesterificación, antes de tener lugar la adición del compuesto polihidroxilado, se cree que la formación de éster y la transesterificación se lleva a cabo entre los componentes polifuncionales de la mezcla de subproducto, cuando los componentes monofuncionales se eliminan por destilación. Luego, tras la adición del compuesto polihidroxilado, por ejemplo, un glicol, triol, etc., y calentamiento adicional, opcionalmente en presencia del mismo catalizador u otro catalizador, además de esterificación y transesterificación se lleva a cabo junto con la separación
50 por destilación de los componentes monofuncionales junto con agua. La cantidad de compuesto polihidroxilado usada puede ser de aproximadamente 3% a 50% en peso. La eliminación de agua y monofuncionales puede ayudar a impulsar la formación de ésteres a partir de ácidos polifuncionales presentes en la mezcla de subproducto y los compuestos de polihidroxilados añadidos.

55 **[0077]** El proceso de calentamiento y destilación después de la adición del componente polihidroxilado puede continuar durante cualquier periodo adecuado para llevar a cabo la eliminación del agua y los componentes monofuncionales, por ejemplo, el proceso de destilación puede continuar hasta un contenido restante de los compuestos monofuncionales, después de la etapa de calentamiento y la eliminación del mismo por destilación, es de aproximadamente 10% o menos, o es de aproximadamente 5% o menos, o es de aproximadamente 2% o
60 menos, en peso, de la composición. Para algunos usos finales, una eliminación más completa de monofuncionales puede ser favorecida, mientras que para otros usos finales, la eliminación no tiene que ser tan estricta. Esto puede ser determinado por el usuario final para la aplicación específica.

65 **[0078]** La adición de un catalizador, o de más de un único catalizador, puede facilitar la esterificación y en particular la transesterificación de los distintos ácidos carboxílicos y componentes hidroxilados de la mezcla de subproducto y del compuesto polihidroxilado añadido. Como es bien conocido en la técnica, los catalizadores reducen la barrera de

activación para una reacción que se produzca y, en conjunción con la calefacción y la eliminación por destilación de agua y componentes monofuncionales, la presencia de un catalizador puede permitir más rápida y eficazmente la mezcla de reacción para alcanzar una condición favorable de la condensación de sus componentes poli-funcionales para proporcionar una composición de polioliol de propiedades adecuadas para el uso deseado. El catalizador puede ser una transesterificación o un catalizador de hidrólisis tal como un ácido o un compuesto organometálico, como se discute en mayor detalle a continuación.

[0079] Una composición de polioliol A de la invención puede hacerse mediante la eliminación de agua y compuestos monofuncionales a partir de una mezcla de subproducto, tal como se describe anteriormente. En una realización, el procedimiento incluye el calentamiento (por ejemplo, a aproximadamente 100 a 300°C, o a aproximadamente 150°C a 250°C, o a aproximadamente 180°C a 200°C, o a aproximadamente 235°C) de una mezcla de monómeros funcionales a partir de uno o más de los siguientes: un extracto de agua (agua de lavado), un extracto de agua concentrada (ácido COP), y un residuo no volátil (NVR), o una mezcla de los mismos, y la eliminación de componentes monofuncionales y, opcionalmente, agua, para formar la composición de polioliol según la invención. En una realización, el calentamiento se utiliza en combinación con vacío (por ejemplo 10-400 mm Hg, o 40-300 mm Hg, o 300 mm Hg, o 50 mm Hg). En una realización, la calefacción se usa en combinación con burbujeo, o la introducción de una sustancia gaseosa por debajo de la superficie del líquido de la mezcla para mejorar la eliminación de agua y mono-compuestos funcionales (por ejemplo un gas inerte tal como nitrógeno, o vapor sobrecalentado).

[0080] Los compuestos monofuncionales y cualquier agua asociada se puede eliminar mediante el proceso (o sistema) tal como destilación, una separación de vapor líquido (por ejemplo, separación flash de una sola etapa, evaporación (de corto recorrido, limpiada, de película descendente, atmosférica, sub-atmosférica), una destilación de etapas múltiples, varias instancias de éstas, o combinaciones de las mismas), una separación de líquido-líquido por solubilidad diferencial, separaciones de sólido-líquido (por ejemplo, la cristalización fraccionada), la separación por tamaño molecular y la forma (por ejemplo, separación por membrana), tratamientos posteriores (por ejemplo, carbón decolorante, tratamientos de arcilla, y similares), y combinaciones de cada uno de éstos (por ejemplo, destilación extractiva, destilación, seguido de tratamientos posteriores, y similares).

[0081] El componente polihidroxi se puede seleccionar para la producción de una composición de polioliol en base a las propiedades deseadas de la composición de polioliol. Cualquier compuesto polihidroxiado adecuado puede ser utilizado; por ejemplo, el compuesto polihidroxiado puede ser un compuesto dihidroxi (diol), compuesto trihidroxi (triol), un compuesto tetrahidroxi (tetraol), o un compuesto polihidroxi superior. Más específicamente, el compuesto polihidroxiado puede ser etilenglicol, dietilenglicol, polietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, o sorbitol, o una combinación de los mismos.

[0082] Si bien no se desea estar ligado por la teoría, se cree que los polioles adecuados para su uso como un componente de un polímero de PU o PIR pueden surgir a través de transesterificación de, por ejemplo, ésteres de metilo de los compuestos tales como el adipoilhidroxycaproato con los compuestos polihidroxiados, tales como por un proceso ejemplificado con dietilenglicol, se muestra a continuación en el Esquema 1, en donde el grupo R es hidrógeno o es un radical orgánico monovalente, por ejemplo, ciclohexilo, que produce un alcohol monofuncional, ROH, por ejemplo, ciclohexanol, en la hidrólisis. alcoholes monofuncionales de subproductos, por ejemplo, ciclohexanol, se elimina, por ejemplo, por destilación. Esta reacción es ilustrativa de los tipos de reacciones que pueden ocurrir bajo condiciones de esterificación y transesterificación, opcionalmente en presencia de un catalizador adecuado, bajo condiciones de calentamiento y remoción destilada de agua y componentes monofuncionales.

[0083] Cuando R es distinto de hidrógeno, Esquema 1 muestra un ejemplo de un compuesto hidroxilo monofuncional ROH unido a un ácido carboxílico polifuncional en reacción con dietilenglicol, es decir, una reacción de transesterificación produciendo un éster de bis (dietilenglicol) del ácido dicarboxílico.

[0084] Reacciones relacionadas que implican otros compuestos monofuncionales, tales como monoácidos tales como se muestra en el Esquema 2. Esquema 2 ilustra el desplazamiento de un ácido carboxílico monofuncional unido (ácido valérico) por un ácido policarboxílico (ácido adipico), tras lo cual el ácido valérico liberado puede ser eliminado por destilación y el hidroxycaproato de adipoilol restante reaccionado con dietilenglicol para formar un poliéster de polioliol, eliminándose agua de esterificación (no ilustrada) por destilación.

[0085] En las condiciones de calentamiento y eliminación de componentes monofuncionales, opcionalmente en presencia de un catalizador adecuado para catalizar la esterificación y transesterificación, la eliminación de los componentes monofuncionales, por ejemplo, ácidos monofuncionales y alcoholes, resulta en que los equilibrios se impulsen hacia la formación de ésteres entre componentes solamente polifuncionales. Compuestos polihidroxiados añadidos, tales como glicoles, entran además en este conjunto de reacciones, tal que los ácidos carboxílicos se esterifican con al menos un grupo hidroxilo de un compuesto polihidroxi. Por ejemplo, cuando se utiliza un glicol, un grupo hidroxilo puede llegar a ser esterificado con un grupo de ácido carboxílico de un ácido polifuncional, y el otro grupo hidroxilo puede permanecer sin esterificar, resultando así en una composición que contiene grupos de hidroxilo y que comprende enlaces de éster. Tales grupos de hidroxilo están entonces disponibles para la reacción

con isocianatos para formar enlaces de uretano en polímeros de PU y PIR.

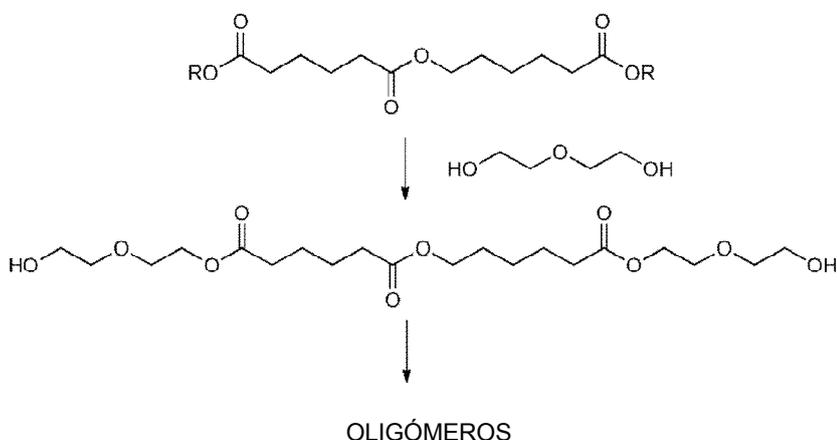
Esquema 1: Formación de un éster de glico de dietileno de alcohol polifuncional

5

10

15

20



25

[0086] En el ejemplo anterior, cuando R es H, la reacción del dietilenglicol con el ácido dicarboxílico es una esterificación, y el agua se libera, que puede ser eliminado por destilación. Cuando R es un grupo tal como un grupo alquilo o un grupo cicloalquilo, la reacción con dietilenglicol es una transesterificación, y el alcohol monofuncional, por ejemplo, ciclohexanol, es liberado y luego se retira por destilación.

30

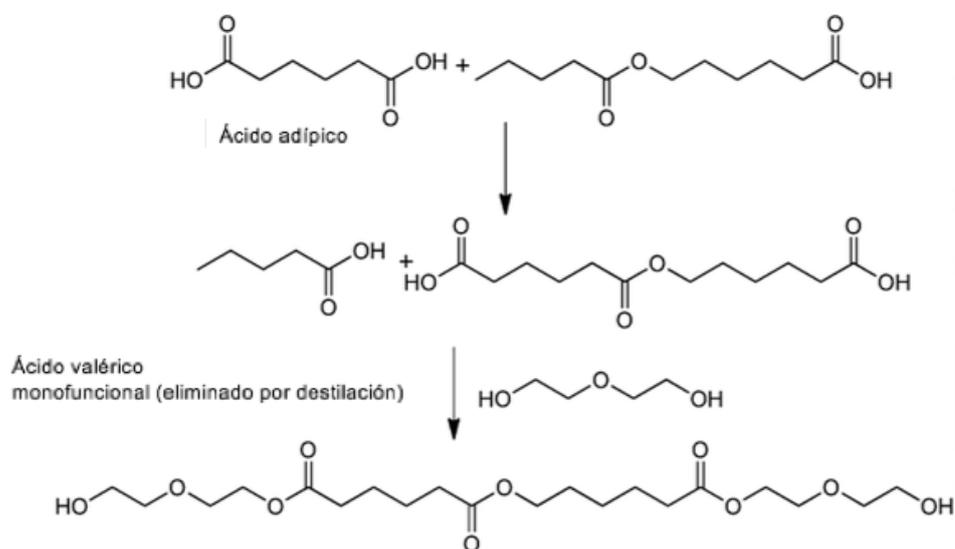
Esquema 2: Transesterificación de un éster de ácido pentanoico monofuncional a un éster de ácido adípico polifuncional, seguido por esterificación con dietilenglicol

35

40

45

50



55

60

65

[0087] Por lo tanto, un polioli producido por un método de la invención es un dihidroxi-triéster, que puede ser categorizado como un polioli-poliéster. Como es evidente para el médico, etapas adicionales de transesterificación pueden tener lugar para proporcionar oligómeros mixtos de peso molecular más alto. Otros ésteres difuncionales, trifuncionales, y polifuncionales superiores, restantes en la mezcla de subproducto después de la eliminación de los componentes monofuncionales, del mismo modo pueden someterse a reacciones de transesterificación con los diversos compuestos polihidroxi como se describe y reivindica en el presente documento para proporcionar varias especies de polioli-poliéster, útiles para la condensación con diisocianatos, triisocianatos y poliisocianatos superiores para proporcionar polímeros de PU y PIR de la invención, como se describe adicionalmente más adelante. La eliminación de componentes monofuncionales disminuye la concentración de restos de cadena que termina en el calentamiento de la mezcla; por ejemplo, componentes monofuncionales unidos como ésteres de alcoholes monofuncionales o ácidos carboxílicos monofuncionales serviría para eliminar un grupo reactivo en un terminal molecular, debido a que tales ésteres no incluyen más funcionalidad que pudiera reaccionar, por ejemplo, con isocianatos, para formar enlaces de carbamato (uretano). Sin embargo, mediante el desplazamiento y eliminación de los compuestos monofuncionales del medio, esterificación puede tener lugar con un compuesto difuncional o

trifuncional, o polifuncional superior (glicoles, compuestos policarboxílicos, hidroxiésteres, etc), la formación de ésteres que tienen aún más la funcionalidad que estará disponible para formación de enlaces de uretano en un proceso posterior para formar un polímero de poliuretano. Por lo tanto, la eliminación de componentes monofuncionales puede servir para aumentar la longitud de cadena y una funcionalidad reactiva disponible de las composiciones de polioles de la invención.

[0088] Un tercer componente que comprende un ácido polifuncional, o un éster activado del mismo, o un éster polifuncional o un anhídrido del mismo, o una combinación de los mismos, se pueden añadir a la mezcla, después de lo cual los componentes monofuncionales se pueden eliminar por destilación, a un nivel de 10% o menos, o 5% o menos, o 2% o menos en base al peso. Por "ácido polifuncional" se entiende un ácido carboxílico que tiene dos o más grupos de carboxilato. Por un "éster activado del mismo" se significa un éster de un ácido polifuncional que pueden someterse a transesterificación o hidrólisis bajo las condiciones de calentamiento de la mezcla de subproducto. Por un "éster polifuncional del mismo" se entiende un éster del ácido carboxílico polifuncional con uno o más alcoholes polifuncionales, tales como un éster de glicol. Por un "anhídrido del mismo" se entiende un anhídrido intramolecular o intermolecular de uno o dos, respectivamente, ácidos policarboxílicos como se definió anteriormente.

[0089] Por ejemplo, el tercer componente puede comprender, o puede ser, un ácido aromático polifuncional, o un anhídrido del mismo, o un éster activado del mismo, o un éster polifuncional de los mismos, o una mezcla de los mismos. Más específicamente, el ácido aromático polifuncional, el éster activado del mismo, el éster polifuncional del mismo, o el anhídrido del mismo, puede comprender, o puede ser, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ortoftálico, ácido trimelítico, ácido piromelítico, o cualquier combinación de los mismos. La cantidad de tercer componente utilizado puede ser de aproximadamente 1%-30% en peso.

[0090] Por ejemplo, el tercer componente puede comprender, o puede ser, un ácido alifático polifuncional, o un éster activado del mismo, o un éster polifuncional del mismo, o un anhídrido del mismo; o una mezcla de los mismos. Más específicamente, el tercer componente puede comprender, o puede ser, ácido glicólico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido málico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido succínico, ácido glutárico o ácido adípico; o un éster activado del mismo; o un éster polifuncional de los mismos; o un anhídrido del mismo; o una mezcla de los mismos. La cantidad de tercer componente utilizado puede ser de aproximadamente 1%-30% en peso.

[0091] La selección de la identidad del tercer componente que comprende un ácido carboxílico polifuncional puede afectar las propiedades de los productos que utilizan la composición de poliol de la invención. Por ejemplo, como se describe a continuación, los polímeros de poliuretano que comprende un ácido aromático o derivado del mismo en el componente de poliol preparado como se ha descrito anteriormente, cuando se utiliza como un revestimiento de un fertilizante en partículas, pueden proporcionar un período más favorable, es decir, prolongado de liberación de fertilizantes después de aplicación al suelo, en comparación con polímeros de poliuretano que no comprenden un ácido aromático o derivado del mismo, en condiciones comparables.

[0092] En la preparación de una composición de poliol de la invención, un agente de reticulación polifuncional o extendedor de cadena con dos o más funcionalidades reactivas de hidroxilo o amino se pueden añadir durante la etapa de calentamiento/destilación. Por ejemplo, el agente de reticulación polifuncional o extendedor de cadena puede ser etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, ciclohexanodimetanol, hidroquinona bis(2-hidroxietilo) éter, neopentilglicol, mono-oleato de glicerol, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, metildietanolamina, dietanolamina, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritritol, N,N,N',N'-tetrakis-(2-hidroxipropilo) etilendiamina, dietiltoluenodiamina, o dimetiltoluenodiamina; o cualquier mezcla de los mismos.

[0093] Más específicamente, el agente de reticulación polifuncional o extendedor de cadena puede tener tres o más funcionalidades reactivas de hidroxilo o amino; por ejemplo, el agente de reticulación polifuncional o extendedor de cadena puede ser glicerol, trietanolamina, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritritol, o N,N,N',N'-tetrakis-(2-hidroxipropilo) etilendiamina; o cualquier mezcla de los mismos.

[0094] En la práctica de un método de la invención, el uso de un catalizador, tal como un catalizador de transesterificación, se puede aumentar la velocidad y la integridad de las reacciones implicadas en la producción de la composición de poliol. Por ejemplo, el catalizador puede ser un ácido, por ejemplo, ácido toluenosulfónico o ácido xilenosulfónico; o el catalizador puede ser una sal de carboxilato, por ejemplo, acetato de potasio u octoato de potasio; o el catalizador puede comprender un compuesto organometálico, por ejemplo, un compuesto de organomercurio, organolead, organoférrico, organoestaño, organobismuto, o un orgánico de zinc. Más específicamente, el compuesto organometálico puede ser tetraisopropilo dilaurato de titanato o de dibutilestaño, bien conocido como catalizadores de transesterificación eficaces. El catalizador y la concentración específica utilizada se determinan por métodos conocidos por los expertos en la técnica. El catalizador es típicamente de aproximadamente 0,01 a 1% en peso de la composición de mezcla de resina, pero puede ser mayor o menor según sea necesario de acuerdo con la actividad del catalizador.

[0095] Un componente adicional que se puede añadir a la mezcla de subproducto puede incluir un material

hidrófobo, cuya adición puede ser seguido por calentamiento y la eliminación de componentes monofuncionales por destilación. El uso de un material hidrofóbico en la preparación de una composición de poliol de la invención puede modificar las propiedades, por ejemplo, de polímeros de poliuretano preparados posteriormente mediante el uso de la composición de poliol según la invención como un componente de poliol en combinación con un poliisocianato en la formación del polímero de poliuretano. Por ejemplo, el material hidrófobo puede comprender un aceite natural, un ácido graso o un éster de ácido graso derivado del mismo; o una mezcla de los mismos. Más específicamente, el material hidrófobo puede comprender un aceite vegetal, un ácido graso o un éster de ácido graso derivado del mismo; o una mezcla de los mismos. O bien, el material hidrófobo comprende un aceite animal, un ácido graso o un éster de ácido graso derivado del mismo, y mezclas de los mismos. Específicamente, el material hidrófobo puede comprender uno o más de aceite de sebo, ácido graso de aceite de resina, aceite de soja, aceite de coco, aceite de ricino, aceite de linaza, un aceite de origen vegetal no comestible, o un aceite de origen vegetal comestible. Alternativamente, el material hidrófobo puede comprender un aceite sintético, un ácido graso sintético, o un éster graso sintético. O bien, el material hidrófobo puede ser un material aminado, un material hidroxilado, o una combinación de los mismos, tal como una amina, un aminoalcohol, un hidroxácido, o una combinación de los mismos.

[0096] Opcionalmente, uno o más ingredientes puede ser añadido, seleccionado del grupo que consiste de otro poliol, un disolvente, un catalizador, un extendedor de cadena, un agente de reticulación, un agente de curado, un agente tensioactivo, un agente de soplado, un material de carga, un retardante de llama, un plastificante, un estabilizador de luz, un colorante, una cera, un biocida, un mineral, un micronutriente, un inhibidor, un estabilizante, o un aditivo orgánico e inorgánico.

[0097] En preparación de una composición de poliol de la invención, los componentes se pueden añadir y la mezcla procesada adicionalmente, por ejemplo, por calentamiento y destilación de componentes monofuncionales, hasta que se alcanzan propiedades favorables del producto. Por ejemplo, una composición de poliol con propiedades favorables para la preparación de polímeros de PU/PIR tiene un contenido de ácido carboxílico libre relativamente bajo (que se puede expresar como el número de ácido, que se define más arriba). Más específicamente, una composición de poliol adecuado para la preparación de un polímero de PU/PRI puede tener un índice de OH de aproximadamente 100 a 500 mg de KOH/g de muestra; o, puede tener un índice de acidez de menos de 10 mg de KOH/g de muestra, o menos de 5 mg de KOH/g de muestra, o preferiblemente menos de 1 mg de KOH/g de muestra; o cualquier combinación de los mismos. Un poliol con un índice de acidez bajo, tal como menos de 10 mg de KOH/g de muestra, o menos de 5 mg de KOH/g de muestra, o preferiblemente menos de 1 mg de KOH/g de muestra, tiene relativamente pocos grupos de ácido carboxílico libre no esterificado. Un poliol con un alto valor de OH, tal como aproximadamente 100 a 500 mg de KOH/g de muestra, tiene una proporción relativamente alta por masa de grupos de hidroxilo reactivos disponibles para la condensación con grupos de isocianato del isocianato polifuncional para producir los grupos de uretano (carbamato) de un polímero de PU o PIR resultante.

[0098] Por consiguiente, la invención puede proporcionar una composición de poliol preparado utilizando cualquier combinación o subcombinación de los métodos citados anteriormente y variantes del mismo. Como se describe más adelante, estas composiciones de poliol encuentran usos en muchos productos finales, confiriendo así un valor más alto de lo que hasta ahora ha sido un producto de desecho de un proceso químico.

Mezcla de resina y composiciones pre-poliméricas para formar composiciones poliméricas de PU y PIR

[0099] La presente invención puede proporcionar composiciones de mezcla de resina para aplicaciones espumadas y no espumadas que incluyen composiciones de polioles de la invención como componentes. Las realizaciones de la mezcla de resina incluyen un poliéster de poliol preparado como se describe en este documento, y adicionalmente uno o más de otros componentes, tales como catalizadores y modificadores, conocidos por los expertos en la técnica y depende de la utilización final. Tales componentes pueden incluir, además de catalizadores para la reacción, otros polioles modificadores, disolventes, extensores de cadena, agentes de reticulación, agentes de curado, agentes tensioactivos, agentes de soplado, cargas, retardantes de llama, plastificantes, estabilizadores de la luz, colorantes, ceras, biocidas, inhibidores, estabilizadores, minerales, micronutrientes, u otros aditivos orgánicos o inorgánicos. Una mezcla de resina puede ser una composición de la estabilidad suficiente para ser enviada, o se almacena durante períodos prolongados, mientras que conserva su reactividad con un co-reactivo destinado suficiente para formar un pre-polímero y polímero que tiene propiedades adecuadas para la función prevista. Una mezcla de resina puede contener un co-reactivo, siempre que el componente co-reactivo y el componente poliol de la mezcla de resina reaccionan a una velocidad suficientemente baja para el propósito previsto.

[0100] Una mezcla de resina A puede comprender un poliol preparado como se describe en este documento y uno o más de los componentes anteriormente mencionados, y puede excluir ingredientes correactivos tales como poliisocianatos. Mezclas de resina de exclusión de ingredientes co-reactivos tienen vida útil más larga que las mezclas de resina que contienen tales ingredientes y se pueden mezclar con ingredientes co-reactivos tales como isocianato en el momento de uso. Sin embargo, una resina puede, en algunas circunstancias específicas en condiciones en las que la reacción prematura no es un problema, también incluyen un co-reactivo. Típicamente, sin embargo, una mezcla de resina no contiene un co-reaccionante hasta que un co-reactivo, por ejemplo, un poliisocianato, adecuado para la preparación de una composición de pre-polímero y el polímero resultante, por

ejemplo, un poliuretano, se añade en el momento de uso.

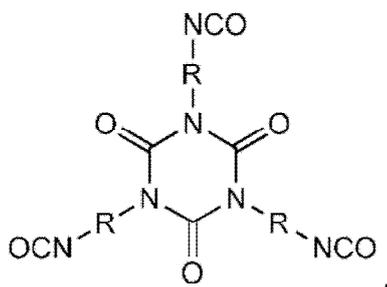
[0101] Una "composición de pre-polímero" se refiere a una composición que puede ser semi-líquida o fluida antes de la reacción mutua del componente de polioliol y el co-reactivo, y puede ser obtenido por mezcla de los dos componentes mutuamente reactivos, que tras la reacción puede "establecerse" para formar un material de polímero sólido. Por ejemplo, una composición de pre-polímero formadora de poliuretano puede incluir una composición de polioliol o una mezcla de resinas de la invención, además de un isocianato polifuncional como un co-reactivo, y otros ingredientes opcionales tales como catalizadores, como se indicó anteriormente. Antes de la reacción mutua de la composición de polioliol y el co-reaccionante, tales como el isocianato polifuncional de "lado B", el estado físico de la composición de pre-polímero puede ser líquido o cuasi-líquido, que tiene una viscosidad mayor o menor dependiendo de los componentes específicos, o puede ser un gel suave maleable. A medida que ocurre la reacción entre la composición de polioliol de la invención y el reactivo, por ejemplo, isocianato, grupos del co-reactante, los grupos de hidroxilo del polioliol pueden reaccionar con los grupos de isocianato para formar enlaces de carbamato (uretano). En la medida en que los modificadores y similares que contienen grupos de amino están presentes en la mezcla de resina, la reacción con los grupos de isocianato también puede producir grupos de urea. Cuando esta reacción covalente procede de la composición de pre-polímero, el estado físico de los cambios de sustancias desde el líquido o estado casi líquido a un estado sólido, en el que el producto polimérico está presente. Cuando la composición de pre-polímero se solidifica en el producto de polímero sólido, se dice que el material "se fija" o "se establece". Si está presente un disolvente en la composición de pre-polímero, el disolvente puede evaporarse al menos parcialmente durante la condensación o proceso de "establecimiento".

[0102] Por este medio, la aplicación de una composición de pre-polímero como un recubrimiento, adhesivo, sellador, aglutinante, y similares, a un objeto o los objetos, se puede realizar mientras que la composición pre-polímera es capaz de fluir, pulverizarse, o untar, pero en reposo por un período de tiempo adecuado, tal como minutos a horas, y a una temperatura adecuada, tal como temperatura ambiente o superior (o en ciertas combinaciones, por debajo de la temperatura ambiente), la mezcla se somete a polimerización/reticulación, y un sólido, si un material flexible, se produce. Por temperatura ambiente se entiende una temperatura en el intervalo de aproximadamente 20°C a 25°C. Alternativamente, el recubrimiento, adhesivo, sellador, aglutinante, y similares, se pueden aplicar al objeto o los objetos mediante la aplicación por separado de la mezcla de resina y el correactivo, ya sea simultáneamente o secuencialmente, de modo que la composición de pre-polímero se forma in situ en la superficie del objeto.

[0103] Se entiende que el polímero de poliuretano o poliisocianurato que resulta todavía pueden tener una textura pegajosa, y aún pueden contener residuos de disolventes opcionales y similares, pero ha tenido lugar una transición de fase de líquido a sólido. El material sólido a continuación, proporciona el efecto de revestimiento o sellado, y, si es adherente al objeto, el efecto adhesivo.

[0104] La composición de pre-polímero líquido o cuasi-líquido puede espumarse mediante la utilización de un agente de soplado, es decir, un material volátil que se licua y se expande dentro de la composición pre-polímera de la solidificación, la producción de burbujas en el material, que están entonces presentes en la estructura de espuma final que contiene el producto de reacción de polímero sólido. Espumas pueden ser adherentes, así, dependiendo de la naturaleza de los objetos que entran en contacto con, y se pueden utilizar como aislamiento, embalaje, y similares. O, la espuma puede configurarse sin adherencia, produciendo bloques sólidos de espuma, láminas, cacahuetes de embalaje, y similares.

[0105] Una composición de pre-polímero que comprende una composición de polioliol de la invención y un isocianato polifuncional puede producir un polímero de poliuretano, o un polímero de poliisocianurato, o un polímero que puede incluir ambos grupos funcionales, dependiendo de las condiciones y las proporciones de reactantes presentes en la mezcla, como se conoce en la técnica. El poliuretano polimérico predominantemente contiene grupos de carbamato de fórmula $R-NH-C(=O)-O-R'$, en donde R y el carbonilo nitrógeno unido se deriva del co-reactivo de isocianato, y R'-O se deriva a partir del polioliol, entendiéndose que R y R' tienen otros grupos funcionales unidos a los mismos, a los que ellos mismos están unidos adicionalmente, proporcionando la sustancia de polímero de alto peso molecular. Un polímero de poliisocianurato contiene anillos de triazina además de los enlaces de uretano, que se cree que se forman a través de la reacción de tres de las moléculas de diisocianato para producir un intermedio de fórmula



que luego pueden reaccionar a los grupos de isocianato exocíclicos con grupos hidroxilo de polioliol para producir el polímero PIR, una variante del polímero PU. Así, los polímeros PIR pueden ser más altamente reticulados, y más rígidos, que algunos polímeros de PU, aunque ambos tipos de polímeros contienen dominios de poliuretano lineal. Se conoce el uso de varias aminas y poliaminas como agentes de curado, agentes de reticulación, o extensores de cadena y se debe entender que cuando se utilizan aminas primarias o secundarias, como tales, que los vínculos de urea pueden estar presentes en el polímero resultante. Enlaces de urea tienen la estructura R-NH-C(=O)-NR'R", en donde R y el nitrógeno-carbonilo unido se deriva del co-reactivo de isocianato, y -NR'R" se deriva de la amina primaria o secundaria, con el entendimiento de que, o bien R' o R", pero no ambos pueden ser H y R, R', y R" tienen otros grupos funcionales unidos a los mismos que están unidos adicionalmente ellos mismos, proporcionando la sustancia de polímero de alto peso molecular.

[0106] Se sabe en la técnica que el uso de mayores cantidades relativas de isocianatos co-reaccionantes, tales como MDI, y el uso de polioles de poliéster, tales como las composiciones de polioles de la presente invención, puede favorecer la formación de grupos de unión de poliisocianurato sobre grupos de unión de carbamato.

[0107] Por consiguiente, la invención puede proporcionar una composición de pre-polímero para la formación de un polímero, que comprende un polioliol de la invención, un co-reactivo y, opcionalmente, un catalizador, y opcionalmente, un disolvente. Por ejemplo, el co-reactivo puede ser un isocianato polifuncional, para la formación de un polímero de PU o PIR.

[0108] Una composición de pre-polímero puede incluir el polioliol de poliéster de la invención, un co-reactivo tal como un diisocianato, y opcionalmente un catalizador para aplicaciones no espumadas tales como recubrimientos a base de poliuretano, aglutinantes, adhesivos, selladores, y elastómeros. La composición de pre-polímero puede incluir la composición de polioliol, un co-reactivo, y un catalizador para aplicaciones de recubrimiento. Otros componentes pueden ser incluidos; por ejemplo, un disolvente puede ser utilizado para aplicaciones de recubrimiento. La composición de pre-polímero incluyendo una composición de polioliol de la presente invención también puede incluir uno cualquiera o una combinación de componentes de la formulación de poliuretano conocidas por los expertos en la técnica, tales como los descritos en el libro "Polyurethanes Chemistry, Technology, and Applications by Z. Wirpsza (Ellis Horwood, 1993).

[0109] Por consiguiente, la presente invención puede proporcionar métodos y composiciones para un polímero de poliuretano, el método de preparación que comprende mezclar una composición de polioliol de la invención, o una composición de polioliol preparado por el método de la invención, y un isocianato polifuncional. Un isocianato polifuncional es un isocianato con al menos 2 grupos funcionales de isocianato por molécula. Por ejemplo, el isocianato polifuncional puede comprender, o puede ser, diisocianato de difenilo de metileno monomérico (MDI), MDI polimérico, un diisocianato alifático, un diisocianato cicloalifático, un diisocianato aromático, un isocianato aromático multifuncional, un poliisocianato orgánico, un poliisocianato modificado, un pre-polímero basado en isocianato, o una mezcla de los mismos. Más específicamente, el isocianato polifuncional puede incluir más de dos grupos de isocianato, en promedio, por molécula. Por ejemplo, el isocianato polifuncional puede ser MDI polimérico (PMDI) con funcionalidad media de aproximadamente 2,1 a aproximadamente 3,3.

[0110] Un catalizador se puede añadir cuando se mezcla la composición de polioliol y el isocianato polifuncional. Por ejemplo, el catalizador puede comprender una amina, por ejemplo, trietanolamina o diazobisciclooctano; o el catalizador puede comprender un compuesto organometálico tales como titanato de tetraisopropilo o dilaurato de estaño de dibutilo; o el catalizador puede comprender un carboxilato metal, tal como acetato de potasio u octoato de potasio.

[0111] Dependiendo del uso del polímero de PU o PIR, un disolvente puede añadirse cuando se mezcla la mezcla de resinas y el isocianato polifuncional. Por ejemplo, el disolvente puede comprender un hidrocarburo, tal como tolueno.

[0112] Del mismo modo, la invención puede proporcionar un método para preparar un polímero de poliisocianurato, que comprende mezclar una mezcla de resina de la invención, o una mezcla de resina preparada por el método de invención, y MDI. El método puede comprender además la adición de un catalizador, tal como una amina como trietanolamina o diazobisciclooctano (por ejemplo, un catalizador de serie DABCO® de Air Products Corp.), cuando se mezcla la composición de resina y el MDI.

[0113] Ejemplos de polímeros de PU/PIR hechos usando las composiciones de polioliol de la invención se describen en más detalle en los Ejemplos, a continuación.

[0114] La invención puede proporcionar composiciones de espuma, que comprenden una mezcla de resina de la invención o preparadas por un método de la invención, y un isocianato polifuncional, con un agente de soplado. La composición de espuma que incorpora una resina de poliéster de polioliol de la invención o preparada por un método de la invención se puede utilizar en aplicaciones rígidas, tales como en aparato, aerosol, y otras aplicaciones de vertido en el lugar. La composición de espuma que incorpora una resina de mezcla de poliéster de polioliol de la invención o preparada por un método de la invención se puede utilizar en aplicaciones flexibles como en forma de

plancha o moldear espumas para aplicaciones de automoción, aplicaciones de amortiguación de muebles/ropa de cama, aplicaciones de envasado, etc.

5 **[0115]** La composición de pre-polímero para producir un PU o polímero PIR puede incluir una composición de la invención polioliol o mezcla de resina, y un co-reactivo tal como un diisocianato o un poliisocianato también puede incluir un tensioactivo, un catalizador, y un agente de expansión para aplicaciones de espumado.

10 **[0116]** El tensioactivo para su uso en aplicaciones de espuma incluye cualquier tensioactivo conocido para una persona experta en la técnica para los fines de hacer un PU adecuado y/o espuma en aerosol PIR. En una realización, el agente tensioactivo puede incluir tensioactivos a base de silicona, surfactantes de base orgánica, y una mezcla de los mismos. En una realización, el tensioactivo es de aproximadamente 0,25 a 3,0% en peso de la composición de pre-polímero.

15 **[0117]** Por consiguiente, la invención puede proporcionar una composición de espuma que comprende un polímero de poliuretano de la invención o preparada por el método de la invención, o un polímero de poliisocianurato de la invención o preparada por el método de la invención, y un agente de soplado, y, opcionalmente, un agente tensioactivo. Como se describió anteriormente, la espuma que comprende el polímero puede estar formado por espumación de una composición de pre-polímero líquido o cuasi-líquido que es un precursor para el polímero, estableciéndose los componentes de composición de pre-polímero para producir el material de espuma sólida. El agente de soplado que crea la espuma en, por ejemplo, una composición de pre-polímero líquido viscoso, puede ser cualquier material volátil adecuado. Por ejemplo, el agente de soplado puede comprender un hidrocarburo que tiene 3 a 7 átomos de carbono, un hidrofluorocarbono, agua, dióxido de carbono, o una mezcla de los mismos. Más específicamente, un agente de soplado de hidrofluorocarbono puede ser 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HCF-134a), 1,1-dicloro-1-fluoroetano (HCFC 141-B), clorodifluorometano (HCFC R-22), 20 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc), o una combinación de los mismos. Más específicamente, un agente de soplado de hidrocarburo puede ser butano, n-pentano, i-pentano, ciclopentano, hexano, ciclohexano, cualquiera de sus análogos de alqueno, o una combinación de los mismos.

30 **[0118]** O, el agente de soplado puede incluir dos o más agentes de soplado (por ejemplo, agente de soplado, co-agente de soplado, y similares). Por ejemplo, el agente de soplado puede ser 1,1,1,3,3-pentafluoropropano y el agente de co-soplado puede ser agua, donde 1,1,1,3,3-pentafluoropropano puede ser de aproximadamente 60 a 99% en peso de los agentes de soplado y el agua puede ser de aproximadamente 1 a 40% en peso de los agentes de expansión.

35 **[0119]** La cantidad total del agente de soplado puede ser de aproximadamente 5 a 25% en peso o puede ser de aproximadamente 8 a 15% en peso, de la composición de pre-polímero.

40 **[0120]** Por lo tanto, la invención puede proporcionar un método para preparar una composición de espuma, que comprende la mezcla de un polioliol de la invención, un isocianato polifuncional, y un agente de soplado, para producir una composición de pre-polímero que comprende el agente de soplado, que se espuma y se establece para producir la espuma formada del material de polímero sólido. La mezcla puede ser pulverizada, espumada en su lugar, o aplicada de otro modo de cualquier manera adecuada, donde se necesita una espuma.

45 **[0121]** Un catalizador se puede utilizar en la preparación de una composición de espuma de la invención. El catalizador puede incluir un catalizador a base de metal, catalizador basado en amina, o una mezcla de los mismos. El catalizador a base de metal puede incluir, pero no se limita a catalizadores de organomercurio, de organoplomo, organoférricos, de organoestaño, de organobismuto, de organozinc (por ejemplo, octoato estannoso y dilaurato de dibutilestaño), y una combinación de los mismos. El catalizador a base de amina puede incluir, pero no se limita a, trietileno-diamina, N-metilmorfolina, pentametileno de dietilentriamina, dimetilciclohexilamina, tetrametiletildiamina, 1- 50 metilo-4-dimetilaminoetilo-piperazina, 3-metoxi-N-dimetilo-propilamina, N-etilmorfolina, dietiletanolamina, N-cocomorfolina, N,N-dimetilo-N',N'-dimetilisopropilo-propileno diamina, N,N-dietilo-3-dietilo amino-propilamina, dimetilo-bencilo amina, trietanolamina, triisopropanolamina, o cualquier combinación de los mismos. El catalizador puede estar presente en aproximadamente 0,001 a 10% en peso de la composición de pre-polímero.

55 **[0122]** En diversos usos, una composición de pre-polímero que comprende un polioliol de la invención y un co-reactivo, tal como un isocianato polifuncional, puede incluir un disolvente, por ejemplo, para usos de recubrimiento, usos adhesivos, usos aglutinantes, y similares. En una realización, un disolvente puede ser una o más sustancias que son líquidas a la temperatura de uso y capaces de disolver la composición de pre-polímero. Los disolventes pueden ser disolventes no reactivos que no reaccionan con el isocianato, o disolventes reactivos que reaccionan con isocianato y se incorporan en el poliuretano. El uso de disolventes reactivos puede ayudar a reducir las emisiones de 60 compuestos orgánicos volátiles (COV) durante el uso de la composición de pre-polímero. Los disolventes adecuados pueden incluir, pero no están limitados a tolueno, xileno y otros disolventes aromáticos que incluyen mezclas de mayor punto de ebullición tales como Aromatic 150 (por ejemplo, Solvesso 150® de Exxon Mobil Chemical), limoneno y otros hidrocarburos insaturados, disolventes de éster tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de butilo, acetato de t-butilo, glicolato de metilo, glicolato de etilo, glicolato de propilo, lactato de butilo glicolato de metilo, lactato de etilo, lactato de propilo, lactato de butilo, succinato de dimetilo, 65

glutarato de dimetilo, adipato de dimetilo, succinato de diisobutilo, diisobutilo glutarato, adipato de diisobutilo, metilo 6-hidroxicaproato, metilo 5-hidroxivalerato, metilo 4-hidroxibutirato, levulinato de metilo, levulinato de etilo, butirolactona, valerolactona, 3-etoxi propionato de etilo (EEP), ésteres derivados de grasas y aceites naturales tales como sojato de metilo, ésteres derivados de otros materiales de origen biológico, tales como ésteres de isosorbida o ésteres de ácidos bio-succínico, carbonatos tales como dimetilo carbonato o carbonato de propileno, éteres tales como tetrahidrofurano y isosorbida de dimetilo, cetonas tales como acetona, 2-butanona, metilo isobutilo cetona, diisobutilo cetona, e isoforona, amidas tales como dimetilformamida (DMF) o dimetilo acetamida (DMAC), éteres de glicol tales como éter de etileno glicol butilo (EB), dietilenglicol butilo éter, y metilo éter de tripropilenglicol, ésteres de glicol tales como diacetato de etilenglicol y diacetato de propilenglicol, ésteres de éteres de glicol tales como acetato de éter metílico de propilenglicol, propilenglicol metilo éter propionato, dipropilenglicol acetato de glicol metilo éter, etilenglicol butilo éter acetato, dietilenglicol butilo éter acetato, disolventes halogenados tales como cloruro de metileno y p-clorobenzotrifluoruro, y otros, incluyendo dimetilsulfóxido (DMSO), N-metilo pirrolidona (NMP), etc, en los Estados Unidos, ciertos disolventes pueden ser preferidos sobre otros debido a que se considera que están exentos de VOC o porque tienen baja reactividad fotoquímica. Solventes exentos de COV se enumeran en el Código de Regulaciones Federales de los EE.UU., Título 40, Parte 51.100 e incluyen, entre otros, acetona, acetato de metilo, carbonato de dimetilo, cloruro de metileno, acetato de t-butilo, carbonato de propileno, y p-clorobenzotrifluoruro. La baja reactividad fotoquímica se refiere a la tendencia de un disolvente para participar en las reacciones fotoquímicas que contribuyen al ozono a nivel del suelo y "esmog." Una medida de la reactividad fotoquímica es reactividad incremental máxima (MIR) como se describe en el trabajo por el profesor William PL Carter y otros; véase por ejemplo "Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds", de William P.L. Carter publicado en la Journal of the Air and Waste Management Association, volumen 44, páginas 881-899 20 de enero de 1994. succinato de dimetilo y glutarato de dimetilo son dos Ejemplos de disolventes que tienen valores de MIR bajos deseables de 0,23 y 0,42 respectivamente.

[0123] La composición de pre-polímero, por ejemplo, para aplicaciones de espumado, se pueden preparar por métodos conocidos por la persona experta. Por ejemplo, composiciones de mezcla de resina de la invención pueden ser añadidas a un tanque de mezcla y se mezclaron en condiciones ambientales con el co-reaccionante y el catalizador, si se utiliza, y, si el tanque de mezcla tiene una clasificación de presión, el agente de expansión se puede añadir en último lugar y todas las composiciones mezcladas por un período de tiempo hasta que se produce una mezcla homogénea. Cuando la composición se dispensa y la presión se libera, se produce la formación de espuma de la composición de pre-polímero para proporcionar un polímero espumado al establecerse.

[0124] Como se ha mencionado anteriormente, las realizaciones de la presente divulgación incluyen composiciones para revestimientos, adhesivos, selladores, elastómeros, y aglutinantes que incluyen un producto de reacción de una composición de polioliol o una resina de mezcla de la invención que comprende el polioliol, con un isocianato polifuncional. Las realizaciones de la presente descripción también incluyen composiciones de vertido en lugar de espuma, composiciones de espuma de pulverización, composiciones de espuma de aparato, composiciones de espuma de poliisocianurato que incluyen un producto de reacción de la composición de polioliol con un isocianato polifuncional. La composición de polioliol puede incluir cualquiera de las composiciones de polioliol descritas en este documento.

[0125] Por ejemplo, el isocianato polifuncional puede incluir cualquier isocianato con una funcionalidad media de al menos dos que se puede utilizar para hacer un poliuretano adecuado y/o espuma de poliisocianurato.

[0126] Como se señaló anteriormente, la presente descripción puede proporcionar espumas de polímeros que incluyen poliuretano y/o espumas de poliisocianurato. La espuma de PU y/o PIR puede incluir una composición de polioliol de poliéster alifático, un co-reactivo de poliisocianato, un catalizador, un agente tensioactivo, y un agente de soplado. La composición de poliéster polioliol alifático puede incluir cualquiera de las composiciones de poliéster de polioliol alifático descritas en este documento. Además, el catalizador, el agente tensioactivo y el agente de soplado pueden ser cualquiera de catalizador, el tensioactivo, y el agente de soplado se describe en el presente documento.

[0127] La composición de pre-polímero se puede utilizar para producir un poliuretano y/o una espuma de poliisocianurato para pulverización u otros tipos de aplicación con un índice de NCO que oscila de aproximadamente 100 a 400. En una realización, la composición de mezcla de polioliol poliéster alifático para este uso puede tener una funcionalidad media de al menos aproximadamente 1,5 y un valor de hidroxilo global de al menos aproximadamente 120.

[0128] La espuma de PU y/o PIR se puede producir en diferentes proporciones en volumen de composición de polioliol y el poliisocianato para obtener un cierto índice de isocianato. Las relaciones normalmente se denominan A: B, donde "A" (o componente de lado A) es el poliisocianato y "B" (o componente de lado B) es la composición de polioliol, de acuerdo con el uso común en los EE.UU., aunque el lado A y lado B puede tener otros significados en otras partes del mundo (por ejemplo, en Europa). En una realización, la relación puede ser de aproximadamente 1: 1 a 4: 1.

[0129] El componente del lado A puede ser un poliisocianato de las formulaciones descritas en el presente documento, que pueden incorporar MDI polimérico (PMDI). Como saben los expertos en la técnica, Mondur® MR

5 Lite de Bayer Corporation y Rubinate M de Huntsman Corporation se utilizan típicamente. Sin embargo, no se pretende que el componente del lado A se limite a lo específicamente ilustrado aquí. Por ejemplo, el componente del lado A de las formulaciones de la presente descripción puede ser seleccionado a partir de poliisocianatos orgánicos, poliisocianatos modificados, pre-polímeros a base de isocianato, y mezclas de los mismos. Tales opciones también pueden incluir isocianatos alifáticos y cicloalifáticos, pero isocianatos aromáticos y aromáticos especialmente multifuncionales son particularmente útiles.

10 **[0130]** La invención también puede proporcionar un sellador, adhesivo o aglutinante, que comprende un polímero de poliuretano de la invención, o preparado por el método de la invención, o un polímero de poliisocianurato de la invención o preparado por el método de la invención. Por ejemplo, la invención puede proporcionar un material compuesto reforzado con fibras que comprenden un polímero de poliuretano de la invención o preparado por el método de la invención, o un polímero de poliisocianurato de la invención o preparado por el método de la invención; y una sustancia celulósica. Más específicamente, la postura sub-celulósica puede comprender fibras de madera, como se describe en más detalle en los Ejemplos, a continuación. Composiciones pre-poliméricas de la invención, que comprenden un poliol de la invención, un co-reactivo y, opcionalmente, un catalizador, y opcionalmente, un disolvente se proporcionan. Tales composiciones pre-poliméricas pueden unirse según sea necesario en varias aplicaciones de selladores y adhesivos.

20 **[0131]** Las composiciones de pre-polímero de la invención también se pueden utilizar para recubrir fertilizantes para proporcionar fertilizantes particulados recubiertos de polímero de PU/PIR que pueden tener propiedades extendidas o de liberación controlada en condiciones de campo. Por lo tanto, la invención puede proporcionar una composición fertilizante en partículas, que comprende una sustancia fertilizante en forma de partículas, con un recubrimiento que comprende un polímero de poliuretano de la invención o preparado por el método de la invención, o un polímero de poliisocianurato de la invención o preparado por el método de la invención. La sustancia fertilizante incorporada en el mismo puede ser urea, tal como urea granulada o urea granular. Como se muestra en la Figura 1, y se analiza en mayor detalle a continuación en los ejemplos, diferentes grados de retardo de la liberación de fertilizantes en condiciones de campo que se puede lograr usando diferentes formulaciones de revestimiento. Por ejemplo, la Figura 1 indica que las composiciones de la PU que contienen un mayor contenido de grupos aromáticos, derivados del tercer componente como se describe anteriormente, se puede lograr períodos más prolongados de liberación que las composiciones de la PU que contienen contenidos más bajos de grupos aromáticos. El revestimiento, que puede someterse a la descomposición por medios físicos o por procesos biológicos, o ambos, pueden ser biodegradables.

35 **[0132]** Un recubrimiento de polímero se puede aplicar al material fertilizante particulado de acuerdo con diversos métodos que producen un revestimiento de pre-polímero sobre las partículas de fertilizante. Por ejemplo, una mezcla de resina de la invención puede ser mezclada con un isocianato polifuncional co-reactivo, opcionalmente con catalizador, disolvente, o similar, como se describe anteriormente, en el que el pre-polímero resultante se aplica a las partículas de fertilizante mientras que aún está en estado fluido. O, la composición de pre-polímero se puede formar in situ en las partículas de fertilizante mediante la aplicación por separado de la mezcla del lado B de resina y el isocianato del lado A, bien simultáneamente, o secuencialmente, de modo que las formas de pre-polímero en el lugar, a continuación, se establece para proporcionar el revestimiento de polímero sobre las partículas de fertilizante.

45 **[0133]** Un fertilizante recubierto de la invención puede comprender, además, un herbicida, un insecticida, o un fungicida, o cualquier combinación de los mismos, tal como en el recubrimiento de poliuretano o en la propia partícula. Una partícula de fertilizante recubierta, también puede comprender un micronutriente, por ejemplo, en el revestimiento de poliuretano, para la liberación controlada junto con el nitrógeno de la urea u otro fertilizante que contiene N, o de otro elemento tal como P o K, incorporado en el fertilizante particulado.

50 **[0134]** Un fertilizante particulado preparado utilizando en una composición de pre-polímero un poliol en el que un tercer componente de la misma comprende un ácido polifuncional aromático, o un anhídrido del mismo, o un éster del mismo, o una mezcla de los mismos, añadido en la preparación de la composición de poliol, pueden exhibir propiedades de liberación controlada inesperadamente favorables. Como se muestra en la Figura 1, y se describe en mayor detalle en los Ejemplos, más abajo, una composición de poliol que comprende una funcionalidad aromática que comprende el ácido aromático polifuncional, éster del mismo, o un anhídrido del mismo, o mezcla de los mismos, cuando se incorpora en un revestimiento de polímero PU para el fertilizante de urea de partículas, exhibe un perfil de liberación más lenta del fertilizante en condiciones de campo que hace una composición comparable que tiene un menor contenido de funcionalidad aromática. En la Figura 1, recetas 1-5 se preparan según los métodos descritos en el presente documento para proporcionar muestras que tienen el contenido indicado de componentes aromáticos, componentes alifáticos, y componentes hidrófobos. En la Figura 1, el contenido relativo de cada clase de componente, es decir, aromáticos, alifáticos, e hidrófobos, se indica, y los datos se muestran para resultados de liberación de fertilizantes de 1 día y 3 días expresados como un perfil de liberación relativa varía de 0 a 20, para un recubrimiento de 3-4%. La Figura 1 indica un alto grado de correlación entre el contenido de materiales aromáticos en la composición y el retraso de la liberación del contenido de fertilizante. Como puede verse, en las recetas 1 y 2, una proporción de 70% de constituyentes aromáticos, los perfiles de liberación relativos son idénticos a pesar de las proporciones alteradas alifáticas e hidrófobas; sin embargo, cuando se reduce el contenido de aromáticos y se aumenta el contenido alifático, en la receta 3, se incrementan velocidades de perfil de liberación relativas, y el aumento de la proporción hidrófoba en Recetas 4 y 5 resulta en un perfil de liberación relativa todavía

más alto. Por consiguiente, la invención puede proporcionar un método de preparación de un fertilizante recubierto, que comprende aplicar una composición de pre-polímero de la invención a un material fertilizante de partículas, tal como urea granulada o urea granular, en el que un perfil de liberación relativa es ajustable mediante la modificación de las proporciones relativas de componentes aromáticos, alifáticos, e hidrófobos de composiciones de polioles preparados de acuerdo con los métodos descritos y reivindicados en el presente documento.

[0135] La composición de polioliol utilizada en la formación del recubrimiento de poliuretano para el fertilizante particulado se puede ajustar para proporcionar soluciones a los diversos problemas implicados en la producción de partículas de fertilizante recubiertas. La Tabla 3, a continuación, indica algunos de los ajustes que se pueden hacer cuando se observa una indicación del problema planteado.

Tabla 3: Indicaciones para el ajuste del componente de polioliol en revestimientos de polímero PU

Problema	Solución
Liberación demasiado rápida.	Aumentar el espesor del recubrimiento.
	Reducir la permeabilidad de recubrimiento por unidad de espesor.
	Disminuir solubilidad del fertilizante (fertilizante a recubrir)
Liberación demasiado lenta	Disminuir el espesor del recubrimiento.
	Aumentar la permeabilidad de recubrimiento por unidad de espesor.
	Aumentar la solubilidad del sustrato (fertilizante a recubrir)
Perfil de liberación no equilibrado para aplicación de destino	Modificar esqueleto de poliéster de polioliol alifático mediante la optimización de tipo de uso glicol y el contenido de modificador. El modificador puede incluir grupos aromáticos, grupos hidrófobos (tales como aceite), etc.
Problemas de procesamiento debido a la pegajosidad	Modificar la composición de pre-polímero utilizada en el revestimiento de PU por co-mezclado de otro poliéster y/o aceites Modificar la formulación de revestimiento PU mediante el ajuste del índice y/o catalizador Cambiar condiciones de procesamiento, precalentar materias primas (hasta un punto) para igualar la distribución química Bajar viscosidad del polioliol Modificar el esqueleto de poliéster de polioliol alifático mediante la optimización de tipo de uso glicol y contenido de modificador. El modificador puede incluir grupos aromáticos, grupos hidrófobos (tales como aceite), etc.
Problemas de procesamiento y manejo debido a la inestabilidad de recubrimiento	Modificar esqueleto de poliéster de polioliol alifático mediante la optimización de tipo de uso glicol y el contenido de modificador. El modificador puede incluir grupos aromáticos, grupos hidrófobos (tales como aceite), etc., aumentan la funcionalidad general del polioliol mediante el uso de glicol funcionalizado.

[0136] La invención también puede proporcionar un material compuesto reforzado con fibras que comprende un polímero de poliuretano de la invención, o un polímero de poliisocianurato de la invención y una sustancia de fibra. La sustancia de fibra puede ser celulósica, tal como las fibras de madera. La invención también puede proporcionar un método de preparación de un material compuesto reforzado con fibras, comprendiendo el contacto con la sustancia de la fibra y la composición de pre-polímero de la invención, manteniendo a continuación la composición pre-polímera en contacto con la sustancia de fibra en condiciones adecuadas para la composición de pre-polímero para formar el material sólido de polímero PU o PIR de la invención. Un ejemplo es proporcionado a continuación.

Ejemplos

Análisis de NVR, ácido COP, y polioles de poliéster

[0137] Como se señaló en otra parte en este documento, NVR y ácido COP contienen moléculas mono-y poli-funcionales que llevan grupos funcionales que pueden reaccionar entre sí a través de reacciones de condensación bien conocidas para formar enlaces de éster de alcohol y ácido carboxílico. Cuando dos o más de tales moléculas

monoméricas se enlazan por la formación de enlaces éster, la molécula más grande resultante se llama un oligómero de éster. Cuando al menos una de las moléculas monoméricas es polifuncional, es posible formar oligómeros de éster mediante la vinculación de 3 o más moléculas monoméricas por enlaces de éster. Oligómeros de éster, oligómeros particularmente de mayor peso molecular, no son susceptibles de análisis por cromatografía de gases (GC), porque no son suficientemente volátiles o estables. En consecuencia, el análisis GC de NVR "como es" puede dar una imagen incompleta de la composición. Por ejemplo, una parte del ácido adípico contenida en NVR está presente como ácido adípico libre, pero en cierta medida también está presente en oligómeros enlazados de éster formados por reacción de ácido adípico con compuestos de hidroxilo presentes en NVR. Un ejemplo de un tal éster de oligómero sería el oligómero de éster formado a partir de ácido adípico y ácido 6-hidroxicaproico. NVR puede ser derivatizado antes del análisis mediante el tratamiento con agentes de derivatización comunes, tales como bis (trifluorometilo) trifluoroacetamida (BSTFA), pero incluso después de dicho tratamiento, el análisis directo de NVR revela sólo la cantidad de ácido adípico libre, lo que representa sólo una fracción del total ácido adípico contenido en los estados oligoméricos libres y ligadas o éster.

[0138] Se ha encontrado que son útiles para analizar NVR por un método de metanólisis, en el que NVR se deja reaccionar con exceso de metanol en presencia de un catalizador de esterificación, tal como ácido sulfúrico. La transesterificación de oligómeros de éster con exceso de metanol forma ésteres metílicos monoméricos que son analizados fácilmente por GC. La ventaja de este método de análisis es que proporciona un análisis de las especies monoméricas contenidas si están presentes como monómeros o oligómeros de éster.

[0139] El análisis de metanólisis se realiza por calentamiento a reflujo de ~1 g de muestra de y 0,125 g de ácido subérico estándar interno con 10 g de ácido sulfúrico al 10% en metanol. La mezcla resultante se diluye con 50 ml de agua desionizada y se extrajo con tres porciones de 20 ml de cloruro de metileno. Los extractos de cloruro de metileno se analizan por cromatografía de gases en una columna HP-FFAP utilizando un método que se calibró usando materiales auténticos de composición conocida. La Tabla 4, a continuación, resume los resultados analíticos de varias muestras diferentes de NVR y ácido COP obtenido utilizando el método de metanólisis. La tabla también muestra "ácido adípico libre" como se determina por derivatización de BSTFA y análisis de GC, por comparación con el "ácido adípico total" como determinado por el método de metanólisis.

[0140] La composición exacta de subproductos de oxidación de ciclohexano tales como lavado con agua, ácido COP, y NVR puede variar, pero los componentes difuncionales característicos ácido adípico y ácido 6-hidroxicaproico son ambos siempre presentes en estados libres y/o unidos (es decir, esterificados). Componentes monofuncionales característicos incluyen pero no se limitan a ácido butírico, ácido valérico y ácido caproico. Estos componentes monofuncionales pueden ser al menos parcialmente eliminados para formar una mezcla refinada antes y/o durante la formación del poliol de poliéster de la presente invención.

Tabla 4: Composición parcial de NVR y ácido COP

Componente	NVR-A	NVR-B	NVR-C	NVR-D	NVR-E	COP
Agua	22,0	27,8	23,6	19,6	23,6	38
Ácido butírico total	1,6	0,5	2,0	1,0	1,7	0,08
Ácido total valérico	11,0	4,6	11,4	7,4	11,7	0,6
Ácido caproico total	4,0	2,5	3,6	3,5	4,4	0,03
Ácido succínico total	0,5	0,6	0,4	0,4	0,4	0,7
Ácido glutárico total	2,1	1,5	1,5	1,4	1,9	2,1
Ácido adípico total	12,4	15,3	9,3	12,1	11,3	18,9
(Ácido adípico libre)	3,1	3,9	2,7	3,0	2,9	NT
HCA total *	14,5	22,0	16,0	19,1	12,0	20,4

* HCA = ácido hidroxicaproico; COP = ácido COP; NT = no ensayado.

Procedimientos para la aplicación de recubrimiento a fertilizantes

[0141] En general, un recubrimiento comprende una parte A y una parte B capaz de reaccionar entre sí para formar un polímero de poliuretano. La parte B puede ser una composición pre-polímera que comprende al menos un poliol y, opcionalmente, otros componentes como se describe anteriormente. En particular, los otros componentes pueden incluir otros compuestos reactivos con isocianato tales como extendedores de cadena o reticulantes, uno o más catalizadores y uno o más disolventes. La parte A comprende al menos un isocianato y opcionalmente uno o más disolventes. Las cantidades relativas de los reactivos se calculan para producir poliuretano con el índice de isocianato deseado, donde el índice de isocianato se calculó como la relación molar de isocianato a grupos reactivos con isocianato. Como se describió anteriormente, el índice de isocianato puede ser expresado como un porcentaje, en donde 100 indica una relación molar de isocianato a grupos reactivos con isocianato de 100%. El índice de isocianato también puede expresarse como una proporción sencilla en lugar de como un porcentaje y las dos expresiones son equivalentes: por ejemplo, un índice de isocianato de 1 es equivalente al índice de 100% e indica

moles iguales de grupos de isocianato y reactivos con isocianato mientras que el índice de isocianato de 1,05 es equivalente a 105% e indica un exceso molar de 5% de isocianato sobre los grupos reactivos con isocianato.

Procedimiento de recubrimiento A

5 **[0142]** Un evaporador rotatorio de Büchi R-210 está configurado con un condensador refrigerado con hielo seco. Una longitud de 1/4" de tubo de PTFE está unida a la entrada de líquido y se extiende en la zona del cuello superior del matraz evaporador. Un baño de agua se precalienta a la temperatura de curado, típicamente 60-80°C. Un matraz evaporador rotatorio Büchi de 1 litro, en forma de pera, se carga con 150,0 g de fertilizantes y unido a un evaporador rotatorio Büchi R-210. El aparato se evacua a 50-60 mm Hg y el fertilizante se pre-calienta a la temperatura de curado. El matraz evaporador se hace girar inicialmente en un entorno de "2" en el Büchi, que corresponde a -45 rpm.

15 **[0143]** El matraz Büchi se eleva desde el baño de agua y un reactivo (o de la mezcla o reactivos, que comprende opcionalmente un disolvente) es admitido a través de la entrada de líquido, usando vacío para tirar de la sustancia reaccionante en el aparato Büchi a través del tubo de entrada y PTFE líquido en el fertilizante en el matraz evaporador giratorio. Una pequeña cantidad de disolvente se puede usar como un "cazador" para enjuagar reactivo que se adhiere a la entrada de líquido y tubo de PTFE sobre el fertilizante.

20 **[0144]** El matraz Büchi giratorio se baja en el baño de agua y el calor/la rotación se continúa durante un tiempo suficiente para recubrir el reactivo en el fertilizante. La velocidad de rotación se ajusta según sea necesario para impartir un movimiento tambaleante al contenido del matraz.

25 **[0145]** Los pasos 3 y 4 se repiten según sea necesario para añadir todos los reactivos necesarios para formar una sola capa.

[0146] Después de haberse admitido todos los reactivos necesarios para formar una sola capa, se continúan el calor y la rotación durante un tiempo suficiente para curar el revestimiento.

30 **[0147]** los pasos 3 a 6 se repiten como se desee para formar tantas capas adicionales como se desee.

Procedimiento de recubrimiento B

35 **[0148]** El procedimiento de recubrimiento B es el mismo que el procedimiento de recubrimiento A, excepto que una versión alternativa de la etapa 3 se utiliza para minimizar el uso de disolvente. En la etapa alternativa 3, no se utiliza la entrada del evaporador rotatorio. En lugar de ello, el matraz Büchi se retira del evaporador rotatorio y se añaden los reactivos directamente en el matraz Büchi. No es necesario ningún disolvente "cazador" o usado. El matraz se agitó a mano durante -30 segundos para dispersar los reactivos líquidos en la urea. El matraz se une entonces a un evaporador rotatorio y el procedimiento completado como en el procedimiento de recubrimiento A anterior.

Medición de peso del revestimiento

45 **[0149]** Se utilizó el siguiente procedimiento para determinar el peso y el porcentaje en peso de recubrimiento de polímero aplicado a un fertilizante de urea.

[0150] Aproximadamente 5 g de fertilizante de urea recubierto se pesa en un mortero y una mano de mortero se usa para pulverizar la muestra revestida, para interrumpir el revestimiento.

50 **[0151]** La muestra pulverizada se transfiere a un vaso de 150 ml y se agitó con -50 ml de agua desionizada durante 10 minutos para disolver la porción soluble en agua de la muestra (es decir, la urea). El revestimiento permanece no disuelto.

55 **[0152]** Un aparato de filtración al vacío se ensambla usando un matraz de vacío, 70 mm de embudo Büchner, y una pieza de tarado de papel Whatman # 42 de filtro. El contenido del vaso de precipitados se vierten a través del conjunto de filtro para recoger el revestimiento no disuelto en el papel de filtro. El vaso de precipitados se aclara con -50 ml de agua desionizada adicional para transferir la totalidad del recubrimiento sobre el papel de filtro tarado.

60 **[0153]** El papel de filtro que lleva el revestimiento se seca en un horno de 100°C durante 1 hora, se enfrió y se pesó. El peso del papel de tara se resta y el peso del recubrimiento se calcula. El revestimiento de porcentaje en peso se calcula basado en el peso inicial de fertilizante utilizado en el paso 1.

Pruebas de liberación controlada de fertilizantes

65 **[0154]** Se utilizó el siguiente ensayo de laboratorio para medir las velocidades de liberación relativas de los fertilizantes de urea recubiertos. La prueba no mide la velocidad de liberación en el uso real, pero proporciona una

medida relativa de la eficacia de un revestimiento en el enlentecimiento de la disolución de urea en agua. La duración de la prueba puede ser cualquier periodo de tiempo deseado que revela una diferencia de rendimiento entre las muestras de interés. Una duración de la prueba demasiado corta puede no discriminar bien si se observó muy poca liberación para todas las muestras de prueba. Una duración de prueba demasiado larga puede no discriminar bien si se observó la liberación virtualmente completa para todas las muestras de ensayo. Hemos encontrado que la duración de la prueba de 68 horas discrimina el rendimiento de algunos fertilizantes comerciales de urea de liberación controlada, así como fertilizantes de liberación controlada hechos usando la presente invención.

10 **[0155]** Un vial de centelleo de 20 ml se carga con 2,0 g fertilizante recubierto y 8,0 g de agua desionizada.

[0156] El vial de centelleo se tapa de forma segura y fija (utilizando bandas elásticas) a un eje horizontal de rotación de manera que se volverá de extremo a extremo en ~7 rpm. Se registra la hora de inicio.

15 **[0157]** Después de la duración deseada de la prueba, ~ 5 ml de líquido se hace pasar a través de un filtro de jeringa de 0,45 µm y el filtrado se recoge en un platillo de pesada de papel de aluminio tarado. El peso bruto se registra y se calcula el peso neto del filtrado.

20 **[0158]** El recipiente de aluminio que contiene filtrado se coloca en un horno purgado con nitrógeno al 100°C hasta que el agua se haya evaporado. El peso bruto seco se registra y se calcula el peso del residuo seco.

[0159] El porcentaje en sólidos en el filtrado se calcula a partir del peso del residuo seco procedente de la etapa 4 y el peso neto del filtrado se mide en la etapa 3.

25 **[0160]** El porcentaje máximo de sólidos esperado, si se disolvió el 100% de la urea contenida en la muestra de fertilizante recubierto, se calcula restando el peso de recubrimiento a partir del peso fertilizante recubierto en el paso 1 y dividiendo por el peso total del fertilizante y agua (10 g). El porcentaje de liberación se calcula dividiendo el resultado del paso 5 por el resultado del paso 6.

30 Ejemplo de poliol 1

[0161] Un poliol con número de hidroxilos 168 se prepara usando NVR-D y dietilenglicol del siguiente modo.

35 **[0162]** Un matraz de fondo redondo de 3 litros se carga con 565 g de NVR-D (véase la Tabla) y 225 g de dietilenglicol. El matraz se equipa con un despegue de destilación, condensador, y receptor de destilado, una conexión de vacío, un agitador magnético y un tubo de inmersión (burbujeador) para admitir nitrógeno por debajo de la superficie del líquido. La mezcla se calienta y se purga con nitrógeno mientras que se reduce la presión a -300 mm Hg. El destilado se recoge en el receptor destilado. Cuando no se observa más destilado, el vacío se rompe con nitrógeno y la mezcla se dejó enfriar a <100°C. El destilado recogido se retiró y se encontró que pesaban 153 g. El análisis del destilado muestra que contiene componentes monofuncionales incluyendo ciclohexanol, ácido butírico, ácido valérico y ácido caproico pero las especies difuncionales deseables que incluyen ácido adípico y ácido 6-hidroxicaproico no se detectan. El burbujeador de nitrógeno se elimina, se añadió 0,15 g de tetraisopropóxido de titanio, y la mezcla se calentó bajo vacío. La temperatura se aumentó a 196°C y la presión se redujo a 142 mm a lo largo de ~ 1 hora. La presión se redujo adicionalmente a -42 mm Hg en el transcurso de 2,6 horas adicionales, mientras que la temperatura se mantiene en el intervalo de 196-200°C. El calor se retiró y la mezcla se dejó enfriar bajo nitrógeno.

45 **[0163]** La mezcla de reacción se analiza para número de hidroxilo. Se encuentra que el índice de hidroxilo es 158 mg de KOH/g. Dietilenglicol (4,56 g) se añade y la mezcla de reacción se calentó a 180°C durante 1 hora para reequilibrar el poliol con el dietilenglicol añadido. El producto poliol tiene índice de hidroxilo de 168 mg de KOH/g, viscosidad de 324 cSt a 23°C, y pesa 464 g.

50 **[0164]** El material de partida NVR-D y el producto poliol se analizan usando el método de metanolisis descrito anteriormente. La relación en peso de ácido valérico a ácido adípico se encuentra que es 0,61 en el suministro de NVR-D y sólo 0,32 en el producto poliol, que muestra que el producto de poliol contiene sólo 52% del ácido valérico monofuncional, con relación al ácido adípico, tal como está presente en el material de partida NVR-D. Como se ha señalado anteriormente, el análisis del condensado muestra que los componentes monofuncionales se eliminaron al menos en parte con el condensado, que explica la cantidad reducida encontrada en el producto poliol. La relación en peso de ácido adípico al ácido 6-hidroxicaproico es 0,63 en el material de partida NVR-D y 0,66 en el producto poliol, lo que demuestra que las cantidades relativas de estas dos moléculas difuncionales deseables están esencialmente no cambiadas por la preparación de poliol.

Ejemplo Poliol 2

65 **[0165]** Un poliol con número de hidroxilos 168 se prepara usando NVR-E, ácido tereftálico, y dietilenglicol del siguiente modo.

[0166] Un matraz de fondo redondo de 500 ml se carga con 113 g NVR-E (véase tabla) y 13,5 g de ácido tereftálico. El matraz está equipado con un receptor de despegue de destilación, condensador y destilado, una conexión de vacío, un agitador magnético, y un tubo de derrame (burbujeador) para admitir nitrógeno por debajo de la superficie del líquido. La mezcla se calienta a 154°C y se rocía con nitrógeno mientras que la presión se reduce a ~ 143 mm Hg. El destilado se recoge en el receptor destilado. Cuando no se observa más destilado desde arriba, el vacío se rompe con nitrógeno. La mezcla se deja enfriar a 91°C, después se añade 0,02 g de tetraisopropóxido de titanio. La mezcla se calienta a 159°C y se rocía con nitrógeno mientras que la presión se reduce a 148 mm Hg. Cuando no se observa más destilado procedente de arriba, el vacío se rompe con nitrógeno. El destilado se retiró y se encontró que pesaba 32,4 g. Se añade dietilenglicol (70 g) y la mezcla de reacción se calienta a 156°C y se purgó con nitrógeno mientras que la presión se reduce a 283 mm Hg. Después de 3 horas, se añade 0,02 g tetraisopropóxido de titanio adicional, se retira la purga de nitrógeno, y la mezcla se calienta bajo vacío. La temperatura se mantiene en el intervalo desde 174 hasta 208°C mientras que la presión se reduce a 41 mm Hg. Después de 7,5 horas a estas condiciones, 57,9 g de destilado ha sido recogido. La mezcla de reacción pesa 104,8 g y el análisis muestra que el número de ácido es de 0,21 mg de KOH/g y número de hidroxilo es 131 mg de KOH/g. Se añade dietilenglicol (4,23 g) y la mezcla de reacción se calienta a 180°C durante 1 hora para equilibrarse. El calor se retira y la mezcla se deja enfriar bajo nitrógeno. El peso del producto final es 109,1 g, el índice de ácido es de 0,80 mg de KOH/g, el índice de hidroxilo es 168 mg de KOH/g, y la viscosidad es 947 cSt a 23°C.

[0167] El producto de partida de material y poliol NVR-E se analizan usando el método de metanolisis descrito anteriormente. La relación en peso de ácido valérico a ácido adípico se encuentra que es 1,04 en el suministro de NVR-E y sólo 0,53 en el producto de poliol, que muestra que el producto de poliol contiene sólo 51% del ácido valérico monofuncional, con relación al ácido adípico, tal como está presente en el material de partida NVR-E.

Ejemplo Poliol 3

[0168] Un poliol con número de hidroxilos 168 se prepara usando NVR-D y neopentilglicol del siguiente modo.

[0169] Un matraz de fondo redondo de 500 ml se carga con 113 g NVR-D (véase la Tabla) y 68,3 g de neopentilglicol. El matraz está equipado con un despegue de destilación, condensador, y el receptor de destilado, una conexión de vacío, un agitador magnético y un tubo de DIP (burbujeador) para admitir nitrógeno debajo de la superficie del líquido. La mezcla se calienta a 151°C y se rocía con nitrógeno mientras que la presión se reduce a 298 mm Hg. El destilado se recoge en el receptor destilado. Cuando no se observa más destilado desde arriba, el vacío se rompe con nitrógeno y la mezcla se deja enfriar a <100°C. El peso del destilado recogido es 32,9 g. El burbujeador de nitrógeno se elimina, se añade 0,03 g de tetraisopropóxido de titanio, y la mezcla se calienta y se mantiene en el rango de 173 a 202°C mientras que la presión se reduce a 40 mm Hg. El calor se retira y la mezcla se deja enfriar bajo nitrógeno.

[0170] La mezcla de reacción se analiza para número de ácido y número de hidroxilo. El índice de acidez se encuentra que es 0,41 mg de KOH/g. El índice de hidroxilo se encuentra que es 142 mg de KOH/g. Neopentilglicol (2,50 g) se añade y la mezcla de reacción se calentó a 180°C durante 1 hora para reequilibrar el poliol con el neopentilglicol añadido. El producto de poliol tiene índice de ácido de 0,68 mg de KOH/g, el índice de hidroxilo de 167 mg de KOH/g, la viscosidad de 667 cSt a 23°C, y un peso de 89,6 g.

[0171] El material de partida y el producto de poliol NVR-D se analizan usando el método de metanolisis descrito anteriormente. La relación en peso de ácido valérico a ácido adípico se encuentra que es 0,61 en el suministro de NVR-D y sólo 0,33 en el producto de poliol, que muestra que el producto de poliol contiene sólo 54% del ácido valérico monofuncional, con relación al ácido adípico, como está presente en el material de partida NVR-D.

Ejemplo Poliol 4

[0172] Un poliol con número de hidroxilos 169 se prepara usando NVR-D, el ácido tereftálico, y dietilenglicol del siguiente modo.

[0173] Un matraz de fondo redondo de 2 L se cargó con 508,5 g NVR-D (véase la Tabla) y 60,75 g de ácido tereftálico. El matraz está equipado con un receptor de despegue de destilación, condensador y destilado, una conexión de vacío, un agitador magnético, un tubo de inmersión (burbujeador) para admitir nitrógeno debajo de la superficie del líquido. La mezcla se calienta y se purga con nitrógeno mientras que la presión se reduce a ~ 150 mm Hg. Componentes de agua y de bajo punto de ebullición de NVR destilan los gastos generales y se recogen en el receptor destilado. Cuando no se observa más destilado desde arriba, el vacío se rompe con nitrógeno, la mezcla se deja enfriar a 118°C, y se añade 0,1 g de titanio tetraisopropóxido. La mezcla de reacción se rocía con nitrógeno y se calienta a 160°C mientras que la presión se reduce a 300 mm Hg. Cuando no se observa más destilado desde arriba, se rompe el vacío con nitrógeno y la mezcla se deja enfriar a 69°C. El destilado acumulado se drena desde el receptor de destilado y se encontró que pesaban 143,1 g. El análisis del destilado muestra que contiene componentes monofuncionales incluyendo ciclohexanol, ácido butírico, ácido valérico y ácido caproico pero las especies difuncionales deseables que incluyen ácido adípico y ácido 6- hidroxicaproico no son detectados. Dietilenglicol (315 g) se añade a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se rocía con nitrógeno y se calienta a 160°C mientras que la presión se reduce a 300 mm Hg. Después de 3 horas, la purga de nitrógeno se retira y se

añade 0,1 g de tetraisopropóxido de titanio. La mezcla de reacción se calienta a 200°C mientras que la presión se reduce a 150 mm Hg. Después de 1 hora, la presión se reduce a 40 mm Hg y se mantiene durante 4,5 horas. El calor se retira y la mezcla se deja enfriar bajo nitrógeno.

5 **[0174]** La mezcla de reacción se analiza para índice de hidroxilo. Se encuentra que el índice de hidroxilo es 148 mg de KOH/g. Dietilenglicol (10,6 g) se añade y la mezcla de reacción se calienta a 180°C durante 1 hora para reequilibrar el polioliol con dietilenglicol añadido. El producto de polioliol pesa 515 g y tiene índice de ácido de 0,43 mg de KOH/g, índice de hidroxilo de 169 mg de KOH/g, y viscosidad de 773 cSt a 23°C.

10 **[0175]** El material de partida y el producto de polioliol NVR-D se analizan usando el método de metanolisis descrito anteriormente. Se encuentra que la relación en peso de ácido valérico a ácido adípico es 0,61 en el suministro de NVR-D y sólo 0,31 en el producto de polioliol, que muestra que el producto de polioliol contiene sólo 51% del ácido valérico monofuncional, con relación al ácido adípico, tal como está presente en el material de partida NVR-D. Como se ha señalado anteriormente, el análisis del condensado muestra que los componentes monofuncionales se eliminaron al menos en parte con el condensado, que explica la cantidad reducida encontrada en el producto de polioliol.

Ejemplo Polioliol 5

20 **[0176]** Un polioliol con número de hidroxilos 168 se prepara usando ácido COP y dietilenglicol del siguiente modo:

Un matraz de fondo redondo de 500 ml se carga con 150 g de ácido COP (véase la Tabla 1). El matraz está equipado con una cabeza de destilación de recorrido corto con condensador, una conexión de vacío, un agitador magnético, y un tubo de entrada de nitrógeno para admitir nitrógeno debajo de la superficie del líquido. La presión se reduce a 300 mm Hg y la mezcla se calienta a 150°C mientras que se burbujea con un flujo lento de nitrógeno. Después de ~ 3 horas, se añade 0,03 g de tetraisopropóxido de titanio, se retira el tubo de entrada de nitrógeno, la presión se reduce a 40 mm Hg, y la mezcla se calienta a 200°C y se mantiene durante un período adicional de ~ 3 horas. La mezcla se enfría y se añade 45,0 g de dietilenglicol. La presión se reduce a 40 mm y la mezcla se calienta a 200°C durante 3,5 horas. La mezcla se enfría y se encuentra que el número de ácido es 9,3 mg de KOH/g. Se añade un 0,02 g de tetraisopropóxido de titanio adicional, la presión se reduce a 40 mm Hg, y la mezcla se calienta a 200°C durante 2 horas adicionales. El índice de acidez se mide y se encontró que 0,63 mg de KOH/g. El número de hidroxilo se midió y se encontró que era 145 mg de KOH/g. Se añade un 2,89 g de dietilenglicol adicional y la mezcla se calienta a 180°C a presión atmosférica y se mantiene durante 1 hora. Se encontró que el producto pesaba 119 g. Se encontró que el índice de acidez es 1,01 mg de KOH/g, se encontró que el índice de hidroxilo es 168 mg de KOH/g, se encontró que el contenido de agua era 0,06% en peso, y se encontró que la viscosidad era 542 cSt a 21°C.

40 **[0177]** El material de partida de ácido COP y el producto de polioliol se analizan usando el método de metanolisis descrito anteriormente. La relación en peso de ácido valérico a ácido adípico se encuentra que es 0,0372 en el suministro de ácido COP y sólo 0,015 en el producto de polioliol, que muestra que el producto de polioliol contiene sólo 40% del ácido valérico monofuncional, con relación al ácido adípico, como está presente en el material de partida de ácido COP. La relación en peso de ácido adípico al ácido 6-hidroxicaproico es 0,96 en tanto material de partida como el producto, lo que demuestra que las cantidades relativas de estas dos moléculas difuncionales deseable no cambia por la preparación de polioliol.

Ejemplo Polioliol 6

50 **[0178]** Un polioliol con número de hidroxilos 188 se prepara usando NVR-D, glicerina y dietilenglicol del siguiente modo.

[0179] Un matraz de fondo redondo de 500 ml se carga con 113 g de NVR-D (véase Tabla). El matraz está equipado con una toma de destilación, condensador, y receptor de destilado, una conexión de vacío, un agitador magnético y un tubo de inmersión (burbujeador) para admitir nitrógeno debajo de la superficie del líquido. La mezcla se roció con nitrógeno mientras que la presión se reduce a ~ 300 mm Hg y se calentó el contenido a 150°C. El destilado se recoge en el receptor destilado. Después de ~ 4,5 horas, no se observa más destilado desde arriba, el vacío se rompe con nitrógeno y la mezcla se dejó enfriar. El destilado recogido es eliminado y se encontró que pesaba 30,2 g. Se retira el burbujeador de nitrógeno, se añade 0,3 g de tetraisopropóxido de titanio, 10,0 g de glicerina y 28 g de dietilenglicol, y la mezcla se calienta a 185°C mientras que la presión se reduce a 40 mm Hg. Después de 7 horas, la mezcla se enfría. El índice de acidez se encuentra que es 1,76 mg de KOH/g. Se añade aproximadamente 0,03 g de tetraisopropóxido de titanio y la temperatura se aumenta a 200°C mientras que la presión se reduce a 40 mm Hg. Después de 1 hora, se encuentra que el índice de ácido es 0,90 mg de KOH/g y el número de hidroxilo es 223 mg de KOH/g. El destilado recogido se retira y se encontró que pesaba 20,3 g. La mezcla de reacción se calienta de nuevo y se mantiene a 200-212°C y 40 mm Hg hasta que se recogió un adicional 6,7 g de destilado. El calor se retiró y la mezcla se dejó enfriar bajo nitrógeno. El producto se encontró que pesaba 88,6 g y tiene índice de ácido de 0,25 mg de KOH/g, índice de hidroxilo de 188 mg de KOH/g, y viscosidad de 725 cSt a 23°C.

[0180] El material de partida y el producto de polioliol NVR-D se analizan usando el método de metanolisis descrito anteriormente. La relación en peso de ácido valérico a ácido adípico se encuentra que es 0,61 en el suministro de NVR-D y sólo 0,38 en el producto de polioliol, que muestra que el producto de polioliol contiene sólo 62% del ácido valérico monofuncional, con relación al ácido adípico, tal como está presente en el material de partida NVR-D.

Ejemplo Polioliol 7

[0181] 1500 gramos de ácido COP de la planta de fabricación de ácido adípico que contenía 40% de agua se carga a un reactor de vidrio de 2 litros equipado con un agitador, condensador de reflujo, la columna de separación, receptor de cabeza, y un termopar. El agua física contenida se hierve fuera a temperaturas tan altas como 160°C. Después de la deshidratación a menos del 1% de agua, se añaden 630 gramos de dietilenglicol y catalizador de esterificación. La mezcla de reacción se eleva a una temperatura máxima de 235°C con agitación constante a presión atmosférica, hasta que se obtengan los resultados teóricos. El índice de acidez de la mezcla resultante se redujo a una especificación de destino de <2 mg de muestra de KOH/gramo (AN). El análisis del producto final es el siguiente: valor OH = 190 mg de KOH/gramo de muestra, AN = 1,5 mg de KOH/gramo de muestra, viscosidad = 1390 cps a 25°C. Durante la deshidratación COP y pasos de esterificación, se retiran componentes monofuncionales y se encuentran que están presentes en el subproducto de agua.

Ejemplo Polioliol 8

[0182] 1200 gramos de ácido COP de la planta de fabricación de ácido adípico que contenía 40% de agua está cargada. El agua de ácido COP se elimina usando la misma configuración de reacción descrita en el Ejemplo Polioliol 7. Posteriormente, se añaden 648 gramos de dietilenglicol, 200 gramos de ácidos grasos de aceite de resina, y el catalizador y se hizo reaccionar usando las mismas condiciones de reacción que en el Ejemplo de Polioliol 7. El análisis del producto final es el siguiente: Valor OH = 190 mg de KOH/gramo de muestra de gramo, AN = <2 mg de KOH/gramo de muestra, viscosidad = 250 cps a 25°C.

Ejemplo Polioliol 9

[0183] 821 gramos de ácido COP de la planta de fabricación de ácido adípico que contenía 40% de agua se carga en un reactor de un litro y se deshidrató utilizando la misma configuración de reacción descrita en el Ejemplo Polioliol 7. Después de la deshidratación a <1% de agua, 168 gramos de dietilenglicol, 32 gramos de glicol de etileno, y 16 gramos de pentaeritritol se añaden y se hacen reaccionar usando las mismas condiciones de reacción que en el ejemplo de polioliol 7. El análisis del producto final es el siguiente: Valor de OH = 199 mg de KOH/gramo de muestra gramo, AN = 2,8 mg de KOH/gramo de muestra, viscosidad = 1080 cps a 25°C.

Ejemplo Polioliol 10

[0184] Un polioliol con número de hidroxilos 163 se prepara usando NVR-E, ácido tereftálico, y dietilenglicol del siguiente modo.

[0185] Un matraz de fondo redondo de 500 ml se carga con 113 g NVR-E (véase tabla) y 27 g de ácido tereftálico. El matraz está equipado con un receptor de despegue de destilación, condensador y destilado, una conexión de vacío, un agitador magnético y un tubo de DIP (burbujeador) para admitir nitrógeno debajo de la superficie del líquido. La mezcla se calienta a 154°C y se rocía con nitrógeno mientras que la presión se reduce a ~ 156 mm Hg. El destilado se recoge en el receptor destilado. Cuando no se observa más destilado procedente de arriba, el vacío se rompe con nitrógeno. La mezcla se deja enfriar a 122°C, a continuación se añade 0,02 g de titanio tetraisopropóxido. La mezcla se calienta a 154°C y se rocía con nitrógeno mientras que la presión se reduce a 153 mm Hg. Cuando no se observa más destilado procedente de arriba, el vacío se rompe con nitrógeno. Dietilenglicol (70 g) se añade y la mezcla de reacción se calienta a 150°C y se purga con nitrógeno mientras que la presión se reduce a 295 mm Hg. Después de 4 horas, se deja enfriar la mezcla. El destilado se retiró y se encontró que pesaba 33,2 g. Se añade 0,02 g de tetraisopropóxido de titanio adicional, se retira la purga de nitrógeno, y la mezcla se calienta bajo vacío. La temperatura se mantiene en el intervalo desde 184 hasta 202°C mientras que la presión se reduce a 40 mm Hg. Después de 6,5 horas, se ha recogido 36 g de destilado.

[0186] La mezcla de reacción pesa 138,8 g y el análisis muestra el número de ácido para ser 0,53 mg de KOH/g, índice de hidroxilo para ser 163 mg de KOH/g, y la viscosidad para ser 1181 cSt a 23°C.

El material de partida NVR-E y el producto de polioliol se analizan usando el método de metanolisis descrito anteriormente. La relación en peso de ácido valérico a ácido adípico se encuentra que es 1,04 en el suministro de NVR-E y sólo 0,69 en el producto de polioliol, que muestra que el producto de polioliol contiene sólo 66% del ácido valérico monofuncional, con relación al ácido adípico, tal como está presente en el material de partida NVR-E.

Ejemplo Polioliol 11 para aplicaciones de espumas rígidas

[0187] Espumas de poliuretano rígido de mezcla manual se prepararon después de los polioliol de poliéster alifático se prepararon como se describe anteriormente. La resina de polioliol (B-lado) para el control se prepara utilizando

ingredientes de espuma de poliuretano tal como se utiliza en aplicaciones de electrodomésticos tales como poliéteres, catalizadores, agentes tensioactivos, agua y 245fa seleccionados. Un polioliol separado (B-lado) similar al control se preparó, con partes del poliéter sustituido con Ejemplo Polioliol 9, como se muestra en la Tabla 5, a continuación. En ambas pruebas, el MDI usado y las caras B fueron enfriadas previamente a 15°C antes de la formación de espuma de mezcla manual para permitir la manipulación del agente de soplado en el laboratorio. La espuma de poliuretano que contiene los polioliols de poliéster alifático mostró propiedades equivalentes a una espuma de PUR a partir de una formulación de poliéter.

Tabla 5: Ejemplo Polioliol para aplicación de espuma rígida

<i>Componentes del lado B</i>	<i>Ejemplo de Espuma</i>	<i>Espuma de control</i>
Ejemplo Polioliol 9	30	0
Polioliol de poliéter iniciado de amina (OH = 800)	35	50
Polioliol de poliéter iniciado por sacarosa-glicerina (OH = 360)	35	50
Tensioactivo de silicona	2	2
Catalizadores	2	2
Agua	2	3
HFC 245-fa	17	20
INDICE	1,10	1,10
Reactividad, segundos		
CREMA	11	10
GEL	35	38
TF	45	50
ER	45	44
Propiedades de la espuma		
Densidad medida, pcf	2,06	2,07
Factor K, inicial:	0,139	0,140
Prueba de congelador, 28D, % cambio de vol	-0,7%	-0,5%
Húmedo Edad, 28D, % cambio de vol	2%	2%
Compresivos, paralelo, psi	36	44
Perpendicular, psi	19	21
<u>Ejemplo comparativo de recubrimiento de urea A - Revestimiento a base de aceite de ricino en urea</u>		

[0188] Este ejemplo describe el uso de aceite de ricino para preparar una urea revestida usando el procedimiento de recubrimiento A como se describe anteriormente.

[0189] Un matraz evaporador rotatorio de Büchi en forma de pera de 1 litro se cargó con 150 g de glóbulos de urea (número de catálogo Aldrich 51460, 99,0% de pureza). Una solución de parte B se prepara a partir de 4,20 g de aceite de ricino Vertellus DB (obtenido de HallStar Company, número de hidroxilo de 165 mg de KOH/g) y 0,49 g de trietanolamina en tolueno seco para hacer un total de 42 g. Una solución de parte A se prepara a partir 3,30 g de metileno polimérico difenilo diisocianato (número PMDI, Sigma Aldrich producto 372986, 30% de NCO) en tolueno seco para hacer un total de 42 g. Las cantidades de polioliol de aceite de ricino y de isocianato se calculan para dar un peso combinado de polioliol, trietanolamina, y de isocianato de 8 gramos y un índice de isocianato de 1,05. La solución A y la solución B son cada uno divididas en 6 porciones iguales. Una sexta parte de la solución A se combina con un sexto de la solución B y la solución combinada es inmediatamente admitida en el aparato de revestimiento como se describe arriba para hacer una sola capa. Se deja que la capa se cure durante 50 minutos a 60°C. Cinco capas adicionales se añaden posteriormente, dando un tiempo de curado de 50 minutos entre capas, para un total de 6 capas iguales. Se deja que la capa final se cure para un total de 2,5 horas a 60°C.

[0190] El peso del recubrimiento se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 4,14 por ciento en peso. La velocidad de liberación se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 55% en 68 horas.

Ejemplo Comparativo de Recubrimiento de Urea B

[0191] El fertilizante Vigoro® Ultra-Turf® 29-0-4 se compra de Lowe. La etiqueta indica que el producto contiene 29% de nitrógeno de urea, 4,5% del cual es N de liberación lenta a partir de urea recubierta. La naturaleza exacta del revestimiento empleado no se describe. La inspección visual revela urea blanca no revestida, así como urea recubierta de color verde. Las partículas de urea recubierta de color verde se separan físicamente para el análisis y la liberación de la prueba.

[0192] El peso del recubrimiento se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 3,1 por ciento en peso. La velocidad de liberación se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 72% en 68 horas.

5 Ejemplo Comparativo de Recubrimiento de Urea C

[0193] Fertilizante de liberación controlada de Polyon® 43-0-0, fabricado por Agrium Advanced Technologies, se compra a Harrell. De acuerdo con la literatura del producto, urea de liberación controlada recubierta de polímero Polyon® 43-0-0 es 100%, sin urea de liberación inmediata no revestida. No se describe la naturaleza exacta del revestimiento empleada. La inspección visual muestra que todas las partículas son urea recubierta de color verde.

[0194] El peso del recubrimiento se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 6,0 por ciento en peso. La velocidad de liberación se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 3% en 68 horas.

15 Ejemplo Comparativo de Recubrimiento de Urea D

[0195] Urea revestida de Agrium Duración 75 se prueba como anteriormente y se encontró que tenía 4,38 por ciento en peso de recubrimiento y la liberación de 12% en 68 horas.

20 Ejemplo Comparativo de Recubrimiento de Urea E

[0196] Urea revestida de Agrium XCU 43-0-0 se ensayó como anteriormente y se encontró que tenía 6,36 por ciento en peso de recubrimiento y la liberación de 64% en 68 horas.

25 Ejemplo Comparativo de Recubrimiento de Urea F

[0197] Food Turf de Shaw, fertilizante SurfCote 36-0-6 de Knox Fertilizer se observa que es una mezcla de urea recubierta de azul y partículas irregulares marrones. La urea recubierta de azul se separa físicamente de las partículas marrones, ensayadas como anteriormente, y se encontró que 4,37 por ciento en peso de recubrimiento y la liberación de 78% en 68 horas.

Ejemplo Comparativo de Recubrimiento de Urea G

[0198] Este ejemplo describe el uso de un poliol predominantemente aromático, Terate® 258 disponible de INVISTA, para preparar una urea revestida usando el procedimiento de revestimiento A descrito anteriormente.

[0199] Un matraz evaporador rotatorio de Büchi en forma de pera de 1 litro se cargó con 150 g de gránulos de urea (catálogo Aldrich número 51.460, 99,0% de pureza). La Solución B se preparó comprendiendo 3,60 g de poliol Terate® 258 (INVISTA, número de hidroxilo de 256 mg de KOH/g) y 0,49 g de trietanolamina en una mezcla 50/50 de tolueno seco y tetrahidrofurano seco (THF) para hacer un total de 42 g. Se preparó una solución A que comprende 3,91 g de metileno polimérico difenilo diisocianato (número de producto Sigma Aldrich 372986, 30% de NCO) en tolueno seco para hacer un total de 42 g. Las cantidades de poliol de aceite de ricino y de isocianato se calculan para dar un peso combinado de poliol, trietanolamina, y de isocianato de 8 gramos y un índice de isocianato de 105. La solución A y la solución B son cada uno divididas en 6 porciones iguales. Una sexta parte de la solución A se combina con un sexto de la solución B y la solución combinada es inmediatamente admitida en el aparato de revestimiento como se describe arriba para hacer una sola capa. Se deja que la capa se cure durante 50 minutos a 60°C. Cinco capas adicionales se añaden posteriormente, permitiendo un tiempo de curado de 50 minutos entre capas, para un total de 6 capas iguales. Se deja que la capa final se cure para un total de 2,5 horas a 60°C.

[0200] El peso del recubrimiento se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que 3,80 por ciento en peso. La velocidad de liberación se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 16% en 68 horas.

Ejemplo de Recubrimiento de Urea 1

[0201] Este ejemplo describe el uso de poliol basado en NVR de la presente invención para preparar una urea recubierta de acuerdo con el procedimiento A descrito anteriormente.

[0202] Un matraz evaporador rotatorio de Büchi en forma de pera de 1 litro se cargó con 150 g de gránulos de urea (catálogo Aldrich número 51.460, 99,0% de pureza). La solución B se prepara comprendiendo 4,20 g de poliol de Ejemplo Poliol 1 y 0,49 g de trietanolamina en tolueno seco para hacer un total de 42 g. Se preparó una solución A que comprende 3,34 g de metileno polimérico difenilo diisocianato (número de producto Sigma Aldrich 372986, 30% de NCO) en tolueno seco para hacer un total de 42 g. Las cantidades de poliol e isocianato se calculan para dar un peso combinado de poliol, trietanolamina, y de isocianato de 8 gramos y un índice de isocianato de 1,05. La solución A y la solución B son cada uno divididas en 6 porciones iguales. Una sexta parte de la solución A se combina con un sexto de la solución B y la solución combinada es inmediatamente admitida en el aparato de revestimiento como se describe arriba para hacer una sola capa. Se deja que la capa se cure durante 50 minutos a 60°C. Cinco capas

adicionales se añaden posteriormente, dando 50 minutos de tiempo de curado entre capas, para un total de 6 capas iguales. Se deja que la capa final se cure durante un total de 2,5 horas a 60°C.

[0203] El peso del recubrimiento se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 4,37 por ciento en peso. La velocidad de liberación se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 65% en 68 horas.

Ejemplo de Recubrimiento de Urea 2

[0204] Este ejemplo describe el uso de polioliol basado en NVR de la presente invención para preparar una urea revestida usando el procedimiento B descrito anteriormente.

[0205] Un matraz evaporador rotatorio de Büchi en forma de pera de 1 litro se cargó con 150 g de urea granulada (Lange-Stegmann Company, St. Louis, MO). La solución B se preparó comprendiendo 3,86 g de polioliol del Ejemplo Polioliol 1 y 0,49 g de trietanolamina en tolueno seco para hacer un total de 12 g. La solución A se preparó comprendiendo 3,15 g de diisocianato de difenilo de metileno polimérico (Sigma Aldrich número de producto 372986, 30% de NCO) en tolueno seco para hacer un total de 12 g. Las cantidades de polioliol e isocianato se calculan para dar un peso combinado de polioliol, trietanolamina, y el isocianato de 7,5 gramos y un índice de isocianato de 1,05. La solución A y la solución B son cada una divididas en 6 porciones iguales. Una sexta parte de la solución A se combina con un sexto de la solución B y la solución combinada se añadió inmediatamente al matraz de revestimiento como se describe en el procedimiento B de arriba para hacer una sola capa. Se deja que la capa se cure durante 50-55 minutos a 60°C. Cinco capas adicionales se añaden posteriormente, dando 50-55 minutos de tiempo de curado entre capas, para un total de 6 capas iguales. Se deja que la capa final se cure durante un total de 2,5 horas a 60°C.

[0206] El peso del recubrimiento se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 4,40 por ciento en peso. La velocidad de liberación se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 28% en 68 horas.

Ejemplo de Recubrimiento de Urea 3

[0207] Este ejemplo describe el uso de polioliol basado en NVR de la presente invención para preparar una urea revestida usando el procedimiento B descrito anteriormente.

[0208] Un matraz evaporador rotatorio de Büchi en forma de pera de 1 litro se cargó con 150 g de urea granular (Lange-Stegmann Company, St. Louis, MO). La solución B se prepara disolviendo 3,86 g de polioliol del Ejemplo Polioliol 1 y 0,49 g de trietanolamina en tolueno seco para hacer un total de 6 g. La solución A se preparó disolviendo 3,15 g de metileno polimérico difenilo diisocianato (número de producto Sigma Aldrich 372986, 30% de NCO) en tolueno seco para hacer un total de 6 g. Las cantidades de polioliol e isocianato se calculan para dar un peso combinado de polioliol, trietanolamina, e isocianato de 7,5 gramos y un índice de isocianato de 1,05. La solución A y la solución B son cada una divididas en 6 porciones iguales. Una sexta parte de la solución A se combina con un sexto de la solución B y la solución combinada se añade inmediatamente directamente al matraz de evaporación como se describe en el recubrimiento de procedimiento B de arriba para hacer una sola capa. Se deja que la capa se cure durante 30 minutos a 80°C. Cinco capas adicionales se añaden posteriormente de la misma manera, dando tiempo de 30 minutos de curado entre capas, para un total de 6 capas iguales. Se deja que la capa final se cure durante un total de 2 horas a 80°C.

[0209] El peso del recubrimiento se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 3,38 por ciento en peso. La velocidad de liberación se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 56% en 68 horas.

Ejemplo de Recubrimiento de Urea 4

[0210] Este ejemplo describe el uso de polioliol basado en NVR de la presente invención para preparar una urea revestida usando procedimiento B descrito anteriormente.

[0211] Un matraz evaporador rotatorio de Büchi en forma de pera de 1 litro se cargó con 139 g de la urea recubierta de Ejemplo de Recubrimiento de Urea 2 anterior. La solución B se prepara disolviendo 3,86 g de polioliol de Ejemplo Polioliol 1 y 0,49 g de trietanolamina en tolueno seco para hacer un total de 12 g. La solución A se preparó disolviendo 3,15 g de diisocianato de difenilo de metileno polimérico (número de producto Sigma Aldrich 372986, 30% de NCO) en tolueno seco para hacer un total de 12 g. Las cantidades de polioliol e isocianato se calculan para dar un peso combinado de polioliol, trietanolamina, e isocianato de 7,5 gramos y un índice de isocianato de 1,05. La solución A y la solución B son cada una divididas en 6 porciones iguales. Una sexta parte de la solución A se combina con un sexto de la solución B y la solución combinada se añade inmediatamente directamente al matraz de evaporación como se describe en el recubrimiento de procedimiento B de arriba para hacer una sola capa. Se deja que la capa se cure durante 50 minutos a 60°C. Cinco capas adicionales se añaden posteriormente de la misma manera, dando 50 minutos de tiempo de curado entre capas, para un total de 6 capas iguales. Se deja que la capa final se cure para un

total de 2,5 horas a 60°C. Dado que la urea recubierta de Ejemplo de Recubrimiento de Urea 2 ya tenía 6 capas, el producto de este ejemplo tiene un total de 12 capas.

5 **[0212]** El peso del recubrimiento se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 7,24 por ciento en peso. La velocidad de liberación se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 5% en 68 horas.

Ejemplo de Recubrimiento de Urea 5

10 **[0213]** Este ejemplo describe el uso de poliol basado en NVR de la presente invención para preparar una urea recubierta de acuerdo con el procedimiento A descrito anteriormente.

15 **[0214]** Un matraz evaporador rotatorio de Büchi en forma de pera de 1 litro se cargó con 150 g de gránulos de urea (catálogo Aldrich número 51.460, 99,0% de pureza). La solución B se preparó comprendiendo 3,85 g de poliol de Ejemplo Poliol 6 y 0,49 g de trietanolamina en tolueno seco para hacer un total de 42 g. Se preparó una solución A que comprende 3,63 g de diisocianato de difenilo de metileno polimérico (número de producto Sigma Aldrich 372986, 30% de NCO) en tolueno seco para hacer un total de 42 g. Las cantidades de poliol e isocianato se calculan para dar un peso combinado de poliol, trietanolamina, y de isocianato de 8 gramos y un índice de isocianato de 1,15. La solución A y la solución B son cada una divididas en 6 porciones iguales. Una sexta parte de la solución A se combina con un sexto de la solución B y la solución combinada es inmediatamente admitida en el aparato de revestimiento como se describe en el Procedimiento de Recubrimiento A anterior para hacer una sola capa. Se deja que la capa se cure durante 50 minutos a 60°C. Cinco capas adicionales se añaden posteriormente, dando 50 minutos de tiempo de curado entre capas, para un total de 6 capas iguales. Se deja que la capa final se cure para un total de 2,5 horas a 60°C.

25 **[0215]** El peso del recubrimiento se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 3,46 por ciento en peso. La velocidad de liberación se mide usando el procedimiento de descrito anteriormente y se encontró que era 35% en 68 horas.

Ejemplo de Recubrimiento de Urea 6

30 **[0216]** Este ejemplo describe el uso de poliol basado en NVR de la presente invención para preparar una urea recubierta de acuerdo con el procedimiento A descrito anteriormente.

35 **[0217]** Un matraz evaporador rotatorio de Büchi en forma de pera de 1 litro se cargó con 150 g de gránulos de urea (catálogo Aldrich número 51.460, 99,0% de pureza). La solución B se preparó comprendiendo 5,35 g de poliol de Ejemplo Poliol 1 y 0,10 g del catalizador DABCO 8154® (Air Products) en tolueno seco para hacer un total de 42 g. Se preparó una solución A que comprende 2,53 g de diisocianato de difenilo de metileno polimérico (número de producto Sigma Aldrich 372986, 30% de NCO) en tolueno seco para hacer un total de 42 g. Las cantidades de poliol (incluyendo el contenido de hidroxilo del catalizador DABCO 8154®) y el isocianato se calculan para dar un peso combinado de poliol, DABCO®, e isocianato de 8 gramos y un índice de isocianato de 1,05. La solución A y la solución B son cada una divididas en 6 porciones iguales. Una sexta parte de la solución A se combina con un sexto de la solución B y la solución combinada es inmediatamente admitida en el aparato de revestimiento como se describe arriba para hacer una sola capa.

45 **[0218]** Se deja que la capa se cure durante 45 minutos a 60°C y 55 mm Hg. Cinco capas adicionales se añaden posteriormente de una manera similar, permitiendo 45-55 minutos de tiempo de curado entre capas, para un total de 6 capas iguales. Se deja que la capa final se cure para un total de 2,5 horas a 60°C.

50 **[0219]** El peso del recubrimiento se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 4,45 por ciento en peso. La velocidad de liberación se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 86% en 68 horas.

Ejemplo de Recubrimiento de Urea 7

55 **[0220]** Este ejemplo describe el uso de poliol basado en NVR de la presente invención para preparar una urea revestida usando el procedimiento B descrito anteriormente y disolvente de tolueno.

60 **[0221]** Un matraz evaporador rotatorio de Büchi en forma de pera de 1 litro se cargó con 150 g de urea granular (Lange-Stegmann Company, St. Louis, MO). La solución B se prepara disolviendo 3,92 g de poliol del Ejemplo Poliol 7 y 0,49 g de trietanolamina en tolueno seco para hacer un total de 9 g. La solución A se preparó disolviendo 3,09 g de diisocianato de difenilo de metileno polimérico (número de producto Sigma Aldrich 372986, 30% de NCO) en tolueno seco para hacer un total de 9 g. Las cantidades de poliol e isocianato se calculan para dar un peso combinado de poliol, trietanolamina, y el isocianato de 7,5 gramos y un índice de isocianato de 1,05. La solución A y la solución B son cada una divididas en 6 porciones iguales. Una sexta parte de la solución A se combina con un sexto de la solución B y la solución combinada se añade inmediatamente directamente al matraz de evaporación

65

como se describe en el recubrimiento de procedimiento B de arriba para hacer una sola capa. Se deja que la capa se cure durante 50 minutos a 60°C. Cinco capas adicionales se añaden posteriormente de la misma manera, dando 50 minutos de tiempo de curado entre capas, para un total de 6 capas iguales. Se deja que la capa final se cure para un total de 2,5 horas a 60°C.

5 **[0222]** El peso del recubrimiento se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 3,40 por ciento en peso. La velocidad de liberación se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 11% en 68 horas.

10 Ejemplo de Recubrimiento de Urea 8

[0223] Este ejemplo describe el uso de poliol basado en NVR de la presente invención para preparar una urea revestida usando el procedimiento B descrito anteriormente y el disolvente de acetato de t-butilo.

15 **[0224]** Un matraz evaporador rotatorio de Büchi en forma de pera de 1 litro se cargó con 150 g de urea granular (Lange-Stegmann Company, St. Louis, MO). La solución B se prepara disolviendo 3,86 g de poliol del Ejemplo Poliol 1 y 0,49 g de trietanolamina en acetato de t-butilo seco para hacer un total de 9 g. La solución A se preparó disolviendo 3,15 g de diisocianato de difenilo de metileno polimérico (número de producto Sigma Aldrich 372986, 30% de NCO) en acetato de t-butilo seco para hacer un total de 9 g. Las cantidades de poliol e isocianato se calculan para dar un peso combinado de poliol, trietanolamina, y el isocianato de 7,5 gramos y un índice de isocianato de 1,05. La solución A y la solución B son cada una divididas en 6 porciones iguales. Una sexta parte de la solución A se combina con un sexto de la solución B y la solución combinada se añade inmediatamente directamente al matraz de evaporación como se describe en el recubrimiento de procedimiento B de arriba para hacer una sola capa. Se deja que la capa se cure durante 50 minutos a 60°C. Cinco capas adicionales se añaden posteriormente de la misma manera, dando 50 minutos de tiempo de curado entre capas, para un total de 6 capas iguales. Se deja que la capa final se cure para un total de 2,5 horas a 60°C.

20 **[0225]** El peso del recubrimiento se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 3,52 por ciento en peso. La velocidad de liberación se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 22% en 68 horas.

30 Ejemplo de Recubrimiento de Urea 9

[0226] Este ejemplo describe el uso de poliol basado en NVR de la presente invención para preparar una urea revestida usando el procedimiento B descrito anteriormente y disolvente de tolueno.

35 **[0227]** Un matraz evaporador rotatorio de Büchi en forma de pera de 1 litro se cargó con 150 g de urea granular (Lange-Stegmann Company, St. Louis, MO). La solución B se prepara disolviendo 3,86 g de poliol del Ejemplo Poliol 6 y 0,49 g de trietanolamina en tolueno seco para hacer un total de 9 g. La solución A se preparó disolviendo 3,26 g de diisocianato de difenilo de metileno polimérico (número de producto Sigma Aldrich 372986, 30% de NCO) en tolueno seco para hacer un total de 9 g. Las cantidades de poliol e isocianato se calculan para dar un peso combinado de poliol, trietanolamina, y el isocianato de 7,5 gramos y un índice de isocianato de 1,03. La solución A y la solución B son cada una divididas en 6 porciones iguales. Una sexta parte de la solución A se combina con un sexto de la solución B y la solución combinada se añade inmediatamente directamente al matraz de evaporación como se describe en el recubrimiento de procedimiento B de arriba para hacer una sola capa. Se deja que la capa se cure durante 50 minutos a 60°C. Cinco capas adicionales se añaden posteriormente de la misma manera, dando 50 minutos de tiempo de curado entre capas, para un total de 6 capas iguales. Se deja que la capa final se cure durante un total de 2,5 horas a 60°C.

40 **[0228]** El peso del recubrimiento se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 3,25 por ciento en peso. La velocidad de liberación se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 27% en 68 horas.

45 Ejemplo de Recubrimiento de Urea 10

50 **[0229]** Este ejemplo describe el uso de poliol basado en NVR de la presente invención para preparar una urea revestida usando el procedimiento B descrito anteriormente y disolvente de acetona.

55 **[0230]** Un matraz evaporador rotatorio de Büchi de 1 litro en forma de pera, se cargó con 150 g de urea granular (Lange-Stegmann Company, St. Louis, MO). La solución B se prepara disolviendo 3,86 g de poliol del Ejemplo Poliol 1 y 0,49 g de trietanolamina en acetona seca para hacer un total de 9 g. La solución A se preparó disolviendo 3,15 g de diisocianato de difenilo de metileno polimérico (número de producto Sigma Aldrich 372986, 30% de NCO) en acetona seca para hacer un total de 9 g. Las cantidades de poliol e isocianato se calculan para dar un peso combinado de poliol, trietanolamina, y el isocianato de 7,5 gramos y un índice de isocianato de 1,05. La solución A y la solución B son cada una divididas en 6 porciones iguales. Una sexta parte de la solución A se combina con un sexto de la solución B y la solución combinada se añade inmediatamente directamente al matraz de evaporación

como se describe en el recubrimiento de procedimiento B de arriba para hacer una sola capa. Se deja que la capa se cure durante 50 minutos a 60°C. Cinco capas adicionales se añaden posteriormente de la misma manera, dando 50 minutos de tiempo de curado entre capas, para un total de 6 capas iguales. Se deja que la capa final se cure durante un total de 2,5 horas a 60°C.

5 **[0231]** El peso del recubrimiento se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 4,25 por ciento en peso. La velocidad de liberación se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 48% en 68 horas.

10 Ejemplo de Recubrimiento de Urea 11

[0232] Este ejemplo describe el uso de polioliol basado en NVR de la presente invención para preparar una urea recubierta de acuerdo con el procedimiento A descrito anteriormente.

15 **[0233]** Un matraz evaporador rotatorio de Büchi en forma de pera de 1 litro se cargó con 150 g de gránulos de urea (catálogo Aldrich número 51.460, 99,0% de pureza). La solución B se preparó comprendiendo 4,20 g de polioliol de Ejemplo Polioliol 2 y 0,49 g de trietanolamina en tolueno seco para hacer un total de 42 g. Se preparó una solución A que comprende 3,33 g de diisocianato de difenilo de metileno polimérico (número de producto Sigma Aldrich 372986, 30% de NCO) en tolueno seco para hacer un total de 42 g. Las cantidades de polioliol e isocianato se calculan para dar un peso combinado de polioliol, trietanolamina, y de isocianato de 8 gramos y un índice de isocianato de 105. La solución A y la solución B son cada una divididas en 6 porciones iguales. Una sexta parte de la solución A se combina con un sexto de la solución B y la solución combinada es inmediatamente admitida en el aparato de revestimiento como se describe arriba para hacer una sola capa. Se deja que la capa se cure durante 50 minutos a 60°C. Cinco capas adicionales se añaden posteriormente, dando 50 minutos de tiempo de curado entre capas, para un total de 6 capas iguales.

25 **[0234]** Se deja que la capa final se cure durante un total de 2,5 horas a 60°C.

30 **[0235]** El peso del recubrimiento se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 4,50 por ciento en peso. La velocidad de liberación se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 43% en 68 horas.

Ejemplo de Recubrimiento de Urea 12

35 **[0236]** Este ejemplo describe el uso de polioliol basado en NVR de la presente invención para preparar una urea revestida usando el procedimiento B descrito anteriormente.

40 **[0237]** Un matraz evaporador rotatorio de Büchi en forma de pera de 1 litro se cargó con 150 g de urea granular (Lange-Stegmann Company, St. Louis, MO). La solución B se prepara disolviendo 3,86 g de polioliol del Ejemplo Polioliol 1 y 0,49 g de trietanolamina en éster DBE®-LVP seco para hacer un total de 6 g. La solución A se preparó por disolución de 3,15 g de diisocianato de difenilo de metileno polimérico (Sigma Aldrich número de producto 372986, 30% de NCO) en éster DBE®-LVP seco para hacer un total de 6 g. Las cantidades de polioliol e isocianato se calculan para dar un peso combinado de polioliol, trietanolamina, y el isocianato de 7,5 gramos y un índice de isocianato de 105. La solución A y la solución B son cada una divididas en 6 porciones iguales. Una sexta parte de la solución A se combina con un sexto de la solución B y la solución combinada se añade inmediatamente directamente al matraz de evaporación como se describe en el recubrimiento de procedimiento B de arriba para hacer una sola capa. Se deja que la capa se cure durante 30 minutos a 80°C. Cinco capas adicionales se añaden posteriormente de la misma manera, dando tiempo de 30 minutos de curado entre capas, para un total de 6 capas iguales. Se deja que la capa final se cure durante un total de 2 horas a 80°C.

50 **[0238]** El peso del recubrimiento se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 3,29 por ciento en peso. La velocidad de liberación se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 100% en 68 horas.

55 Ejemplo de Recubrimiento de Urea 13

[0239] Este ejemplo describe el uso de polioliol basado en NVR de la presente invención para preparar una urea revestida usando el procedimiento B descrito anteriormente.

60 **[0240]** Un matraz evaporador rotatorio de Büchi en forma de pera de 1 litro se cargó con 150 g de urea granular (Lange-Stegmann Company, St. Louis, MO). La solución B se prepara disolviendo 3,86 g de polioliol del Ejemplo Polioliol 1 y 0,49 g de trietanolamina en carbonato de propileno seco para hacer un total de 6 g. La solución A se prepara mediante la disolución de 3,15 g de diisocianato de difenilo de metileno polimérico (Sigma Aldrich número de producto 372986, 30% de NCO) en carbonato de propileno seco para hacer un total de 6 g. Las cantidades de polioliol e isocianato se calculan para dar un peso combinado de polioliol, trietanolamina, y el isocianato de 7,5 gramos y un índice de isocianato de 105. La solución A y la solución B son cada una divididas en 6 porciones iguales. Una sexta

65

parte de la solución A se combina con un sexto de la solución B y la solución combinada se añade inmediatamente directamente al matraz de evaporación como se describe en el recubrimiento de procedimiento B de arriba para hacer una sola capa. Se deja que la capa se cure durante 50 minutos a 60°C. Cinco capas adicionales se añaden posteriormente de la misma manera, dando tiempo de 30 minutos de curado entre capas, para un total de 6 capas iguales. Se deja que la capa final se cure durante un total de 2,5 horas a 60°C.

[0241] El peso del recubrimiento se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 3,43 por ciento en peso. La velocidad de liberación se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 100% en 68 horas.

Ejemplo de Recubrimiento de Urea 14

[0242] Este ejemplo describe el uso de poliol basado en NVR de la presente invención para preparar una urea recubierta de acuerdo con el procedimiento A descrito anteriormente.

[0243] Un matraz evaporador rotatorio de Büchi en forma de pera de 1 litro se cargó con 150 g de glóbulos de urea (número de catálogo Aldrich 51.460, 99,0% de pureza). La solución B se preparó comprendiendo 4,00 g de poliol de Ejemplo Poliol 1, 0,10 g de catalizador DABCO 8154® (Air Products) y 0,49 g de trietanolamina en tolueno seco para hacer un total de 42 g. Se preparó una solución A que comprende 3,40 g de diisocianato de difenilo de metileno polimérico (número de producto Sigma Aldrich 372986, 30% de NCO) en tolueno seco para hacer un total de 42 g. Las cantidades de poliol e isocianato se calculan para dar un peso combinado de poliol, trietanolamina, e isocianato de 8 gramos y un índice de isocianato de 105. La solución A y la solución B son cada una divididas en 6 porciones iguales. Una sexta parte de la solución A se combina con un sexto de la solución B y la solución combinada es inmediatamente admitida en el aparato de revestimiento como se describe arriba para hacer una sola capa. Se deja que la capa se cure durante 50 minutos a 60°C. Cinco capas adicionales se añaden posteriormente, dando 50 minutos de tiempo de curado entre capas, para un total de 6 capas iguales. Se deja que la capa final se cure durante un total de 2,5 horas a 60°C.

[0244] El peso del recubrimiento se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 3,90 por ciento en peso. La velocidad de liberación se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 71% en 68 horas.

Ejemplo de Recubrimiento de Urea 15

[0245] Este ejemplo describe el uso de poliol basado en NVR de la presente invención para preparar una urea recubierta de acuerdo con el procedimiento A descrito anteriormente.

[0246] Un matraz evaporador rotatorio de Büchi en forma de pera de 1 litro se cargó con 150 g gránulos de urea (catálogo Aldrich número 51.460, 99,0% de pureza). La solución B se preparó comprendiendo 3,95 g de poliol de Ejemplo Poliol 1 y 0,49 g de trietanolamina en tolueno seco para hacer un total de 42 g. Se preparó una solución A que comprende 3,58 g de diisocianato de difenilo de metileno polimérico (número de producto Sigma Aldrich 372986, 30% de NCO) en tolueno seco para hacer un total de 42 g. Las cantidades de poliol e isocianato se calculan para dar un peso combinado de poliol, trietanolamina, y de isocianato de 8 gramos y un índice de isocianato de 105. La solución A y la solución B son cada una divididas en 6 porciones iguales. Una sexta parte de la solución A se combina con un sexto de la solución B y la solución combinada es inmediatamente admitida en el aparato de revestimiento como se describe arriba para hacer una sola capa. Se deja que la capa se cure durante 50 minutos a 60°C. Cinco capas adicionales se añaden posteriormente, dando 50 minutos de tiempo de curado entre capas, para un total de 6 capas iguales. Después de curarse la 6ª capa, se añadió 0,1 g de Exxal 13 de alcohol de isotridecilo (ExxonMobil Chemical) en tolueno y se dejó curar durante 2 horas a 60°C.

[0247] El peso del recubrimiento se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 4,18 por ciento en peso. La velocidad de liberación se mide usando el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era 45% en 68 horas.

5

Tabla 6: Resumen de los Resultados de Revestimiento de Urea

10

15

20

25

30

35

40

Ejemplo de recubrimiento	Ejemplo de polioliol	% en peso de recubrimiento	% de liberación
Ejemplo Comparativo C	-	6,04	3%
Ejemplo de Recubrimiento de Urea 4	1	7,24	5%
Ejemplo de Recubrimiento de Urea 7	7	3,40	11%
Ejemplo Comparativo D	-	4,38	12%
Ejemplo Comparativo G	-	3,80	16%
Ejemplo de Recubrimiento de Urea 8	1	3,52	22%
Ejemplo de Recubrimiento de Urea 9	6	3,25	27%
Ejemplo de Recubrimiento de Urea 2	1	4,40	28%
Ejemplo de Recubrimiento de Urea 5	6	3,46	35%
Ejemplo de Recubrimiento de Urea 11	2	4,50	43%
Ejemplo de Recubrimiento de Urea 15	1	4,18	45%
Ejemplo de Recubrimiento de Urea 10	1	4,25	48%
Ejemplo Comparativo A	-	4,14	55%
Ejemplo de Recubrimiento de Urea 3	1	3,38	56%
Ejemplo Comparativo E	-	6,36	64%
Ejemplo de Recubrimiento de Urea 1	1	4,37	65%
Ejemplo Comparativo B	-	3,10	70%
Ejemplo de Recubrimiento de Urea 14	1	3,90	71%
Ejemplo Comparativo F	-	4,31	78%
Ejemplo de Recubrimiento de Urea 6	1	4,45	86%
Ejemplo de Recubrimiento de Urea 12	1	3,29	100%
Ejemplo de Recubrimiento de Urea 13	1	3,43	100%

[0248] Tabla 6, anteriormente, resume el peso de recubrimiento y libera resultados de la prueba para Ejemplos de revestimiento de Urea de la presente invención y para los Ejemplos Comparativos. Se ve fácilmente a partir de la Tabla que los Ejemplos Comparativos exhiben velocidades de liberación en una gama muy amplia de 3% hasta 78% y que los ejemplos de recubrimiento de urea de la presente invención abarcan una gama similar de las tasas de liberación dependiendo de la composición del polioliol, composición de la composición de pre-polímero, espesor del revestimiento, y otros detalles del procedimiento de revestimiento. La presente invención proporciona polioliol, composiciones pre-poliméricas, y recubrimientos que se pueden adaptar para lograr una amplia gama de velocidades de liberación.

Fertilizante extruido de espuma de rocío

[0249] Un poliuretano encapsulado, fertilizante de liberación lenta con un recubrimiento basado en un componente de isocianato y un componente reactivo con isocianato que comprende un polioliol. El procedimiento para producir tales partículas comprende la aplicación de un componente reactivo con isocianato que comprende un polioliol sobre partículas fertilizantes para formar partículas fertilizantes recubiertas, la aplicación de un componente de isocianato sobre dichas partículas de fertilizante recubierto; y formando el poliuretano partículas de fertilizante encapsuladas.

[0250] Una formulación de espuma de pulverización se hizo mediante la preparación de la siguiente mezcla de lado "B": 76,40% en peso de un polioliol con número de hidroxilos 168, preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 a partir de NVR-D y dietilenglicol; 5,00% en peso. de Saytex® RB-79 obtenida de Albermarle® Corporation; 1,00% en peso. de DABCO DC 193®; 3,00% en peso. Polycat® 30 obtenido de Air Products; 2,00% en peso. de Pluracol® 220 de la firma BASF Corporation; 8,00% en peso de Enovate™ 3000 (HFC-245fa) a partir de Honeywell; 3,00% en peso. de Toyocat® TRX de Tosoh Specialty Chemicals EE.UU., Inc. y 1,60% en peso de agua. Esta mezcla de lado "B" se pulveriza con un poliisocianato de lado "A" obtenido de Huntsman Corp. bajo el nombre comercial Rubinate® M en

una relación en volumen de 1: 1 a través de una máquina de espuma de rociado de alta presión.

5 **[0251]** La espuma resultante de la máquina de pulverización se dirige sobre una masa de glóbulos de urea (catálogo Aldrich número 51.460, 99,0% de pureza) de tal manera que los glóbulos de urea comprenden aproximadamente 10 por ciento en peso de la masa total de la espuma resultante. Sin el contenido de urea la espuma tendría una densidad de 1,80 libras por pie cúbico con una resistencia a la compresión superior a 21 psig en la dirección paralela a subir y un contenido de células cerradas de más de 94%. La espuma cuando se pulveriza a temperatura ambiente (72°F/> 20% de humedad relativa) muestra una buena adherencia sobre el sustrato de urea.

10 **[0252]** Alternativamente, el lado "A" y mezcla de lado "B" pueden co-linealmente guiarse con una masa de aire transportado de glóbulos de urea utilizando cualquiera medio de extrusión adecuado conocido en la técnica para proporcionar un producto extrusionado que comprende una urea distribuida por toda la espuma.

15 **[0253]** El producto extruido puede procesarse adicionalmente en secciones cortas para su uso como fertilizante de liberación lenta de urea con un recubrimiento basado en un componente de isocianato y un componente reactivo con isocianato que comprende un polioliol.

Polioliol de poliéster alifático para uso en aplicaciones aglutinantes para madera

20 **[0254]** El uso de aglutinantes de poliuretano en la preparación de tablero sintético de material celulósico y/o lignocelulósico ha sido descrito en la literatura, incluyendo las patentes 4609513, 4752637, 4833182, 4898776.

25 **[0255]** Los polioliol de poliéster alifático de los subproductos de oxidación de ciclohexano se utilizan para preparar aglutinante a base de poliuretano para su uso en la preparación de un tablero sintético de materiales celulósicos y/o lignocelulósicos.

[0256] Un polioliol se puede preparar a partir de los siguientes ingredientes en las proporciones indicadas, que tienen valores de OH de 100 a 400:

30 Preparación de alcoholes alifáticos de poliéster de polioliol para uso en aplicaciones aglutinantes para madera

[0257]

*Ingredientes**

35 *Cantidad*
 Subproductos de proceso de oxidación de ciclohexano como se describe anteriormente
 60-70%
 Dietilenglicol
 30-40%
 40 Catalizador

Procedimiento:

45 **[0258]** 840 gramos de subproducto previamente secado como se describe aquí en el proceso de oxidación de ciclohexano y 420 gramos de dietilenglicol se cargan en un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 2 litros, equipado con un agitador, un termómetro y una columna Vigreux. Se añade un catalizador a base de titanato a 150°C y los ingredientes se calientan a 235°C hasta que se haya eliminado el 99,5% del agua teórica, y se hayan conseguido las siguientes propiedades:

50 Número de acidez <2 mg de muestra de KOH/gramo
 Índices de hidroxilo entre 150-180 mg de la muestra de KOH/gramo.
 Viscosidad <1000 cps a 25°C.

Composición de aglutinante de poliuretano

55 **[0259]** El aglutinante de poliuretano consiste en la mezcla de polioliol que se hace reaccionar con poliisocianato. La mezcla de polioliol puede consistir en el polioliol de poliéster alifático mencionado anteriormente, los polioliol de poliéster aromáticos, otros poliéteres, el catalizador de poliuretano, y un tensioactivo. El poliisocianato del sistema aglutinante es cualquier compuesto poliisocianato orgánico con al menos 2 grupos de isocianato activos por molécula o mezclas de tales compuestos.

Composición aglutinante:

65 Polioliol Blend 10-50%
 Polioliol de poliéster alifáticos = 50-100%
 Polioliol de poliéster aromáticos = 0-50%
 Otros poliéteres = 0-50%

Tensioactivo	= 0-5%
Catalizador de poliuretano	= 0-5%
Poliisocianato	50-90%

5 Proceso aglutinante de madera usando aglutinante de poliuretano con polioles de poliéster de la invención

[0260] (Ejemplo referenciado desde la patente de EE.UU. 4.609.513))

10 **[0261]** Las fibras de madera se tratan secuencialmente con 1% de la mezcla de polioles descrita anteriormente seguido de 3% de poliisocianato tales como Rubinate M. La materia prima tratada se moldea por compresión a aproximadamente 500 psi de presión y temperatura de aproximadamente 350°F entre platinas de acero sin tratar. La operación se repite 40-50 veces y luego termina con la liberación continuada de los tableros de fibras sin atascarse al final.

15 **[0262]** Los términos y expresiones que se han empleado se usan como términos de descripción y no de limitación, y no hay intención, en el uso de tales términos y expresiones, de excluir ningún equivalente de las características mostradas y descritas o porciones de las mismas, pero se reconoce que son posibles diversas modificaciones dentro del alcance de la invención reivindicada. Por lo tanto, se debe entender que aunque la presente invención se ha descrito específicamente mediante realizaciones preferidas y características opcionales, la modificación y variación de los conceptos descritos en este documento pueden ser empleadas por los expertos en la técnica, y que tales modificaciones y variaciones se consideran dentro del alcance de esta invención como se define por las reivindicaciones adjuntas.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar una composición de polioli, comprendiendo el método:

5 (a) calentar una mezcla de subproducto que comprende:

i) un extracto de agua de un producto de reacción de oxidación de ciclohexano, opcionalmente concentrado;
o,

10 ii) un residuo no volátil de un producto de reacción de oxidación de ciclohexano, opcionalmente concentrado;
o una mezcla de los mismos;

opcionalmente bajo vacío, o opcionalmente con un burbujeo de gas inerte, para eliminar los componentes monofuncionales y agua;

y luego,

15 (b) la adición de uno o más compuestos de polihidroxi, y opcionalmente, un catalizador;

opcionalmente bajo vacío, u opcionalmente con un burbujeo de gas inerte;

y después de la adición de uno o más compuestos polihidroxilados, se sigue calentando la mezcla resultante para eliminar los componentes monofuncionales y agua por destilación.

20 2. El método de la reivindicación 1 en el que un contenido restante de los compuestos monofuncionales siguientes a la etapa de calentamiento y la eliminación del mismo por destilación es 10% o menos, o es 5% o menos, o es 2% o menos, en peso, de la composición.

25 3. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que los componentes monofuncionales incluyen ácidos monocarboxílicos y alcoholes monohídricos.

4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en el que el compuesto polihidroxilado:

30 (a) comprende un diol, un triol, un tetraol, un sacárido, o un alcohol de azúcar, o cualquier combinación de los mismos; o

(b) es etilenglicol, dietilenglicol, polietileno, propilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, o sorbitol, o una combinación de los mismos.

35 5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que comprende además añadir a la mezcla de subproducto un tercer componente que comprende un ácido polifuncional, o un éster activado del mismo, o un éster polifuncional del mismo, o un anhídrido del mismo, o una combinación de los mismos, a la mezcla de subproducto, a continuación, el calentamiento y la eliminación de compuestos monofuncionales por destilación; opcionalmente en el que el tercer componente comprende:

40 (a) un ácido polifuncional aromático, o un anhídrido del mismo, o un éster activado del mismo, o un éster polifuncional de los mismos, o una mezcla de los mismos; o ácido tereftálico en una forma de realización, ácido isoftálico, ácido ortoftálico, ácido trimelítico, ácido piromelítico; el éster activado del mismo, el éster polifuncional del mismo, o el anhídrido del mismo; o cualquier combinación de los mismos; o

45 (b) un ácido alifático polifuncional, o un éster activado del mismo, o un éster polifuncional del mismo, o un anhídrido del mismo; o una mezcla de los mismos; o un ácido glicólico en una forma de realización, ácido cítrico, ácido láctico, ácido málico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido succínico, ácido glutárico o ácido adípico; o un éster activado del mismo; o un éster polifuncional de los mismos; o un anhídrido del mismo; o una mezcla de los mismos.

50 6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, que comprende además añadir a la mezcla de subproducto un extensor de agente de reticulación o de la cadena polifuncional con dos o más funcionalidades reactivas de hidroxilo o amino;

opcionalmente en el que el agente de reticulación polifuncional o extendedor de cadena:

55 (a) es etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, ciclohexano dimetanol, hidroquinona bis(2-hidroxiethyl)éter, neopentilglicol, glicerol, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, metildietanolamina, dietanolamina fenilo, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritritol, N,N,N',N'-tetrakis-(2-hidroxi)propil)etilendiamina, dietiltoluenodiamina, o dimetiltoluenodiamina; o cualquier mezcla de los mismos; o

60 (b) tiene tres o más funcionalidades reactivas de hidroxilo o amino; o en una realización es glicerol, trietanolamina, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritritol, o N,N,N',N'-tetrakis-(2-hidroxi)propil)etilendiamina; o cualquier mezcla de los mismos.

65 7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, que comprende añadir el catalizador a la mezcla de subproducto, en el que el catalizador comprende un compuesto organometálico o un ácido fuerte; opcionalmente en el que el compuesto organometálico:

- (a) comprende un organomercurio, organoplomo, organoférricos, organoestaño, organobismuto, o un compuesto orgánico de zinc, o el ácido fuerte comprende ácido toluenosulfónico o ácido xilenosulfónico; o
 5 (b) es titanato de tetraisopropilo o dibutilo dilaurato de estaño, o el ácido fuerte es ácido toluenosulfónico o ácido xilenosulfónico.
- 8.** El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que comprende además añadir un material hidrófobo a la mezcla de subproducto, a continuación, el calentamiento y la eliminación de componentes monofuncionales por destilación; opcionalmente en el que el material hidrófobo:
- 10 (a) comprende un aceite natural, un ácido graso o un éster de ácido graso derivado del mismo; o una mezcla de los mismos;
 (b) comprende un aceite vegetal, un ácido graso o un éster de ácido graso derivado del mismo; o una mezcla de los mismos;
 15 (c) comprende un aceite animal, un ácido graso o un éster de ácido graso derivado del mismo, y mezclas de los mismos;
 (d) comprende uno o más de aceite de sebo, ácido graso de aceite de resina, aceite de soja, aceite de coco, aceite de ricino, aceite de linaza, un aceite de origen vegetal no comestible, o un aceite de origen vegetal comestible;
 20 (e) comprende un aceite sintético, un ácido graso sintético, o un éster graso sintético; o
 (f) es un material aminado, un material hidroxilado, o una combinación de los mismos.
- 9.** El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8 en el que la composición de polioliol tiene un valor de OH de 100 a 500 mg de KOH/g de muestra; o, en que la composición tiene un índice de acidez de menos de 10 mg de KOH/g de muestra, o menos de 5 mg de KOH/g de muestra, o preferiblemente menos de 1 mg de KOH/g de muestra; o cualquier combinación de los mismos.
- 25 **10.** El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, que comprende además la adición de otro polioliol, un disolvente, un catalizador, un extendedor de cadena, un agente de reticulación, un agente de curado, un agente tensioactivo, un agente de soplado, un relleno, un retardante de llama, un plastificante, un estabilizador de luz, un colorante, una cera, un biocida, un mineral, un micronutriente, un inhibidor, un estabilizador, un aditivo orgánico, o inorgánico.
- 30 **11.** El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-10 en el que la mezcla de subproducto es una mezcla de subproducto de un proceso de fabricación de ácido adípico, o es una mezcla de subproducto de un proceso de fabricación de caprolactama, o es una mezcla de los mismos.
- 35 **12.** Una composición de polioliol preparada por el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-11.
- 40 **13.** Una mezcla de resina que comprende la composición de polioliol de la reivindicación 12, y que comprende opcionalmente además un catalizador, un extendedor de cadena, un agente de reticulación, un agente de curado, un agente tensioactivo, un agente de soplado, un relleno, un retardador de llama, un plastificante, un estabilizador de luz, un colorante, una cera, un biocida, un mineral, un micronutriente, un inhibidor, un estabilizador, un orgánico, o un aditivo inorgánico.
- 45 **14.** La mezcla de resina de la reivindicación 13, que comprende un catalizador adecuado para catalizar la formación de un poliuretano o un polímero de poliisocianurato cuando la mezcla de resina que contiene el catalizador se pone en contacto con un isocianato polifuncional.
- 50 **15.** Un método para preparar un polímero de poliuretano, que comprende combinar la composición de polioliol de la reivindicación 12 o la mezcla de resina de la reivindicación 13, y un isocianato polifuncional, en condiciones adecuadas para proporcionar el polímero de poliuretano; opcionalmente en el que el isocianato polifuncional:
- 55 (a) comprende un MDI monomérico, un MDI polimérico, un diisocianato alifático, un diisocianato cicloalifático, un diisocianato aromático, un isocianato aromático multifuncional, un poliisocianato orgánico, un poliisocianato modificado, un pre-polímero basado en isocianato, o una mezcla de los mismos; o
 (b) comprende tres o más grupos de isocianato; o en una realización es MDI polimérico.
- 60 **16.** El método de la reivindicación 15, que comprende además la adición de un catalizador para la composición de polioliol y el isocianato polifuncional; opcionalmente en el que el catalizador comprende una amina o un carboxilato metálico o un compuesto organometálico; en el que en una realización, la amina comprende trietanolamina o diazobisciclooctano, o en el que el carboxilato de metal comprende acetato de potasio u octoato de potasio.
- 65 **17.** El método de una cualquiera de las reivindicaciones 15-16, que comprende además la adición de un disolvente a

la composición de poliol y el isocianato polifuncional;
opcionalmente en el que el disolvente comprende:

- 5 (a) un hidrocarburo; o
(b) tolueno.

18. Un polímero de poliuretano preparado por el método de una cualquiera de las reivindicaciones 15-17.

10 **19.** Un método para preparar un polímero de poliisocianurato, que comprende mezclar la composición de poliol de la reivindicación 12 o la mezcla de resina de la reivindicación 13, y un isocianato polifuncional, en condiciones adecuadas para proporcionar el polímero de poliisocianurato; en el que en una realización, el isocianato polifuncional es MDI;

15 opcionalmente que comprende además añadir un catalizador a la composición de poliol y el isocianato polifuncional; en el que el catalizador comprende opcionalmente una amina, un compuesto organometálico, o un carboxilato de metal; en el que en una realización, la amina comprende trietanolamina o diazobicyclooctano, o el compuesto organometálico comprende titanato de tetraisopropilo o dilaurato de dibutilo estaño, o el carboxilato de metal comprende acetato de potasio u octoato de potasio.

20 **20.** Un polímero de poliisocianurato preparado por el método de la reivindicación 19.

25 **21.** Un método para preparar una composición de pre-polímero para la formación de un polímero sólido, que comprende combinar la composición de poliol de la reivindicación 12 o la mezcla de resina de la reivindicación 13, y un co-reactivo y, opcionalmente, un catalizador, y opcionalmente, un disolvente, y opcionalmente, uno o más ingredientes seleccionados del grupo que consiste de otro poliol, un disolvente, un catalizador, un extendedor de cadena, un agente de reticulación, un agente de curado, un agente tensioactivo, un agente de soplado, un relleno, un retardador de llama, un plastificante, un estabilizador de luz, un colorante, una cera, un biocida, un mineral, un micronutriente, un inhibidor, un estabilizador, un aditivo orgánico, y un aditivo inorgánico.

30 **22.** El método de la reivindicación 21, donde el polímero es un poliuretano o un polímero de poliisocianurato, el co-reactivo es un isocianato polifuncional, y el disolvente opcional es un disolvente no reactivo que no reacciona con el isocianato, o es disolvente reactivo que reacciona con el isocianato y se incorporan en el poliuretano o poliisocianurato.

35 **23.** El método de la reivindicación 22, en el que el disolvente es un hidrocarburo aromático, un hidrocarburo insaturado, un éster, un éster carbonato, un éter, una cetona, una amida, un éter de glicol, un éster de glicol, un éster de éter de glicol, un halocarburo, o sulfóxido de dimetilo (DMSO); o cualquier mezcla de los mismos.

24. El método de la reivindicación 23, en donde:

- 40 (a) el hidrocarburo aromático es tolueno, xileno, o una mezcla de hidrocarburos aromáticos de mayor punto de ebullición; o una mezcla de los mismos;
(b) el hidrocarburo insaturado es limoneno;
(c) el éster es acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de butilo, acetato de t-butilo, glicolato de metilo, glicolato de etilo, glicolato de propilo, lactato de butilo glicolato de metilo, lactato de etilo,
45 lactato de propilo, lactato de butilo, succinato de dimetilo, glutarato de dimetilo, adipato de dimetilo, succinato de diisobutilo, glutarato de diisobutilo, adipato de diisobutilo, metilo 6-hidroxicaproico, metilo 5-hidroxicaproyato, metilo 4-hidroxi-
butirato, levulinato de metilo, levulinato de etilo, butirrolactona, valerolactona, propionato de etilo 3-etoxi (EEP), soyato de metilo, un éster de isosorbida, o un éster de ácido bio-succínico; o cualquier mezcla de los
50 mismos;
(d) el éster es un éster derivado de una grasa natural o aceite, o es un éster derivado de un hidrato de carbono, o es un éster que comprende un material derivado de fermentación;
(e) el carbonato es carbonato de dimetilo o carbonato de propileno; o una mezcla de los mismos;
(f) el éter es tetrahidrofurano o isosorbida de dimetilo; o una mezcla de los mismos;
(g) la cetona es acetona, 2-butanona, cetona de isobutilo de metilo, cetona de diisobutilo, o isoforona; o una
55 mezcla de los mismos;
(h) la amida es formamida de dimetilo (DMF), acetamida de dimetilo (DMAC), o pirrolidona de N-metilo (NMP); o una mezcla de los mismos;
(i) el éter de glicol es éter de butilo de etilenglicol (EB), éter de butilo de dietilenglicol, o éter metílico de tripropilenglicol; o una mezcla de los mismos
60 (j) el éster de glicol es diacetato de etilenglicol o diacetato de propilenglicol; o una mezcla de los mismos;
(k) el éster de éter de glicol es acetato de éter metílico de propilenglicol, propionato de éter metílico de propilenglicol, acetato de éter metílico de dipropilenglicol, acetato de éter butílico de etilenglicol o acetato de éter
butílico de dietilenglicol; o una mezcla de los mismos; o
(l) el disolvente halogenado es cloruro de metileno o p-clorobenzotrifluoruro.

65 **25.** El método de una cualquiera de las reivindicaciones 23-24, en el que el catalizador es una amina; en el que en

una realización, la amina es trietanolamina o diazobicyclooctano, o una mezcla de los mismos.

26. Una composición de pre-polímero preparado mediante el método de una cualquiera de las reivindicaciones 21-25.

27. Una composición de espuma que comprende el polímero de poliuretano de la reivindicación 18, o el polímero de poliisocianurato de la reivindicación 20,

28. La composición de pre-polímero de la reivindicación 26; y un agente de soplado, y, opcionalmente, un agente tensioactivo.

29. La composición de espuma de la reivindicación 27 en la que el agente de expansión comprende un hidrocarburo que tiene 3 a 7 átomos de carbono, un hidrofluorocarbono, agua o dióxido de carbono; o una mezcla de los mismos; donde:

(a) el hidrofluorocarbono es opcionalmente 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HCF-134a), 1,1-dicloro-1-fluoroetano (HCFC 141-B), clorodifluorometano (HCFC R-22), o 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc); o una combinación de los mismos; o

(b) el hidrocarburo es butano, opcionalmente, n-pentano, i-pentano, ciclopentano, hexano, ciclohexano, o cualquiera de sus análogos de alqueno; o una combinación de los mismos.

29. Un método de preparación de una composición de espuma polimérica, que comprende combinar la composición de pre-polímero de la reivindicación 26, o la mezcla de resina de la reivindicación 13 y un isocianato polifuncional; con un agente de soplado que comprende un hidrocarburo que tiene 3 a 7 átomos de carbono, un hidrofluorocarbono, agua o dióxido de carbono, o una mezcla de los mismos; y opcionalmente, un tensioactivo; en condiciones adecuadas para que el agente de expansión produzca un estado espumado en la composición de pre-polímero antes de la solidificación de la composición de pre-polímero en el material de polímero sólido de la reivindicación 18 o la reivindicación 20.

30. Un sellador, un adhesivo o un aglomerante, o un recubrimiento que comprende el polímero de poliuretano de la reivindicación 18, el polímero de poliisocianurato de la reivindicación 20, o la composición de pre-polímero de la reivindicación 26.

31. Un método de sellado de un objeto o un vacío en el mismo, que comprende aplicar la composición de pre-polímero de la reivindicación 26 al objeto a sellarse, manteniendo a continuación la composición pre-polímera sobre el objeto en condiciones adecuadas para la composición de pre-polímero para formar un material de polímero sólido de la reivindicación 18 o 20.

32. Un método de causar la adherencia o unión de dos o más objetos sólidos, que comprende aplicar la composición pre-polimérica de la reivindicación 26 a los dos o más objetos sólidos, la colocación de los dos o más objetos sólidos en proximidad entre sí, y el mantenimiento de la composición pre-polímera sobre los objetos en proximidad en condiciones adecuadas para la composición de pre-polímero para formar el material de polímero sólido de la reivindicación 18 o 20.

33. Un método de aplicar un revestimiento a uno o más objetos sólidos, que comprende aplicar la composición de pre-polímero de la reivindicación 26 al objeto sólido, manteniendo a continuación la composición de pre-polímero sobre el objeto en condiciones adecuadas para la composición de pre-polímero para formar el material de polímero sólido de la reivindicación 18 o 20.

34. Una composición de fertilizante particulada revestida, comprendiendo una sustancia fertilizante en una forma particulada, comprendiendo un revestimiento de la misma un polímero de poliuretano de la reivindicación 18 o un polímero de poliisocianurato de la reivindicación 20; opcionalmente donde la sustancia fertilizante es:

(a) urea; o
(b) urea comprimida o granular.

35. La composición fertilizante particulada recubierta de la reivindicación 34, en la que el fertilizante particulado recubierto es una liberación controlada o fertilizantes de liberación prolongada; en que en una realización, el recubrimiento es biodegradable.

36. La composición fertilizante particulada recubierta de cualquiera de las reivindicaciones 34-35, en la que la composición comprende además un herbicida, un insecticida, o un fungicida, o cualquier combinación de los mismos.

37. La composición fertilizante particulada recubierta de cualquiera de las reivindicaciones 34-36, en la que el tercer

componente de la composición de poliol comprende un ácido aromático polifuncional, o un anhídrido del mismo, o un éster activado del mismo, o un éster polifuncional de los mismos, o una mezcla de los mismos, añadida en la preparación de la composición de resina que comprende el poliol.

5 **38.** La composición fertilizante particulada recubierta de la reivindicación 37 en la que la composición exhibe un perfil de liberación más lento del fertilizante en condiciones de campo que hace una composición comparable que tiene un menor contenido de funcionalidad aromática.

10 **39.** Un método de preparación de la composición fertilizante particulada recubierta de cualquiera de las reivindicaciones 34-38, que comprende recubrir la sustancia fertilizante en forma de partículas con la composición de pre-polímero de la reivindicación 26, manteniendo a continuación la composición de pre-polímero sobre la sustancia fertilizante en forma de partículas en condiciones adecuadas para la composición de pre-polímero para formar el material de polímero sólido de la reivindicación 18 o 20.

15 **40.** Un método de preparación de la composición de la reivindicación 37, comprendiendo el método de la reivindicación 39, en el que el tercer componente de la composición de poliol comprende un ácido aromático polifuncional, o un anhídrido del mismo, o un éster activado del mismo, o un éster polifuncional de los mismos, o una mezcla de los mismos; de tal manera que hay una mayor proporción de ácido aromático, o un anhídrido del mismo, o un éster activado del mismo, o un éster polifuncional de los mismos; que de un ácido alifático, o un anhídrido del mismo, o un éster activado del mismo, o un éster polifuncional de los mismos; o de un material hidrófobo.

20 **41.** Un material compuesto reforzado con fibras que comprende un polímero de poliuretano de la reivindicación 18 o un polímero de poliisocianurato de la reivindicación 20 y una sustancia de fibra; opcionalmente en el que la sustancia de la fibra es de celulosa; en el que en una realización, la sustancia celulósica comprende fibras de madera.

25 **42.** Un método de preparación de un material compuesto reforzado por fibra, comprendiendo el contacto con la sustancia de fibra y la composición de pre-polímero de la reivindicación 26, manteniendo a continuación la composición pre-polímera en contacto con la sustancia de fibra en condiciones adecuadas para la composición de pre-polímero para formar el material de polímero sólido de la reivindicación 18 o 20.

30

35

40

45

50

55

60

65

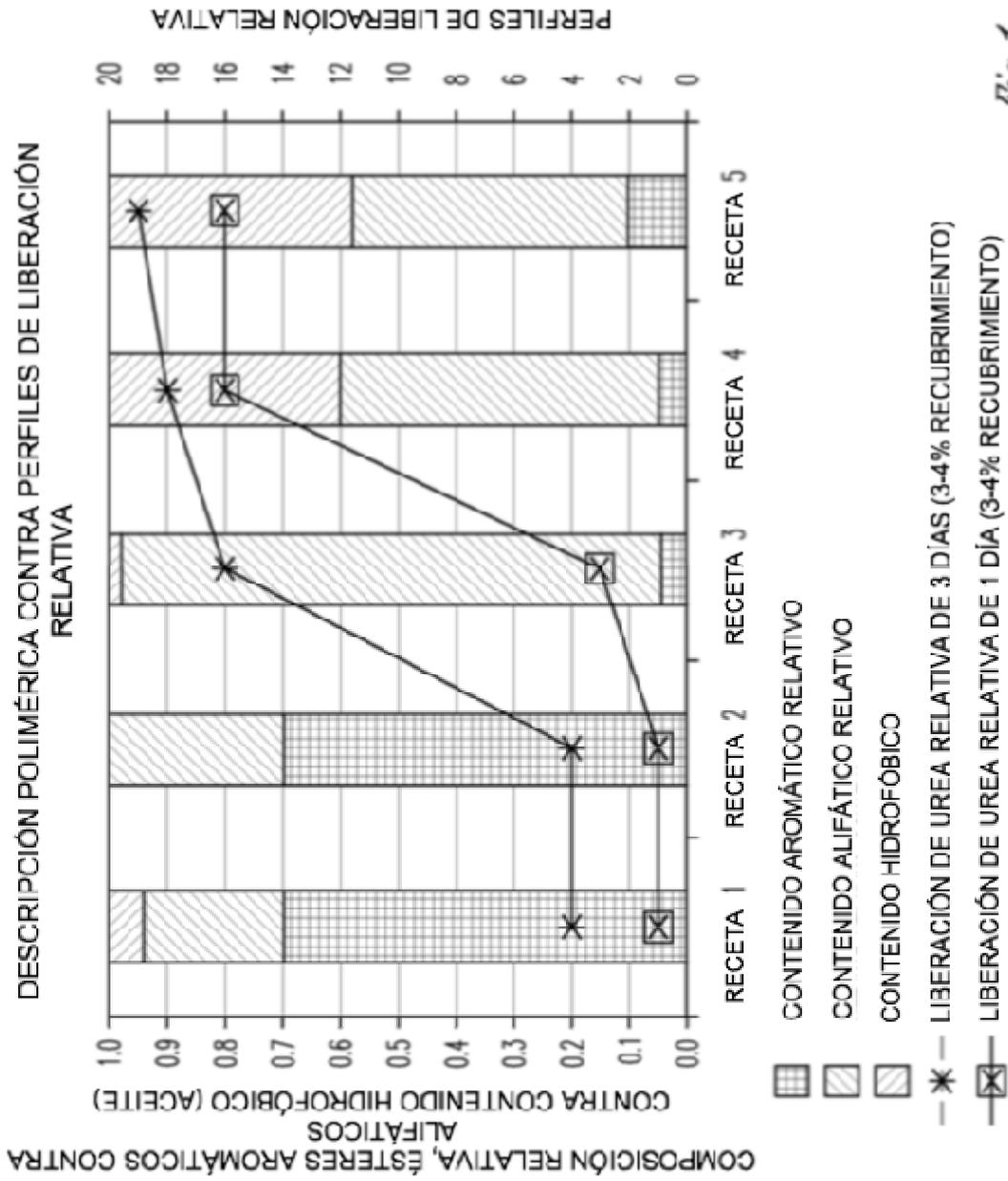


Fig. 1