

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 829**

51 Int. Cl.:

C07D 303/42 (2006.01)

C07D 493/04 (2006.01)

C08K 5/1515 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.10.2012 PCT/US2012/060497**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.04.2013 WO13059238**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2012 E 12841274 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2018 EP 2768818**

54 Título: **Producción de ésteres epoxidados a partir de grasas y aceites naturales epoxidados**

30 Prioridad:

19.10.2011 US 201161548757 P

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

17.06.2019

73 Titular/es:

**ARCHER DANIELS MIDLAND COMPANY (100.0%)
4666 Faries Parkway
Decatur, IL 62526, US**

72 Inventor/es:

**HAGBERG, ERIK;
HOWARD, STEPHEN, J. y
POPPE, GEORGE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 716 829 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

Producción de ésteres epoxidados a partir de grasas y aceites naturales epoxidados

La presente divulgación se refiere a procesos para hacer ésteres de ácidos grasos epoxidados a partir de diversas grasas animales y aceites vegetales.

- 5 Ésteres de ácidos grasos epoxidados de este tipo han tenido últimamente un interés considerable para su uso como plastificantes basados o derivados de fuentes renovables para diversas composiciones de polímeros y usos finales. En particular, este tipo de materiales se han investigado para su uso en composiciones de poli(haluro de vinilo).

10 El poli(cloruro de vinilo) (PVC), el polímero de haluro de vinilo más común, encuentra aplicación comercial en una forma rígida, sustancialmente no plastificada y en una forma de PVC plastificado. El PVC rígido se utiliza para tuberías, conductos y similares en los que se necesita una alta resistencia química, pero no una flexibilidad o moldeabilidad. El PVC plastificado, por otro lado, tiene aplicación en películas, láminas, revestimientos de alambres y cables, molduras, cintas transportadoras, juguetes y mangueras, además de servir como sustituto de cuero y como revestimiento de tejidos para muebles tapizados, asientos de automóviles y otros artículos.

15 En términos generales, los plastificantes son materiales que se combinan con polímeros tales como el poli(cloruro de vinilo) (en adelante, PVC) para impartir flexibilidad, extensibilidad y manipulabilidad o alguna combinación de estos atributos al polímero, según sea necesario para un uso final en particular. Con frecuencia, se utiliza una combinación de plastificantes primarios y secundarios, no actuando los plastificantes secundarios por sí mismos para impartir los atributos deseados al PVC, pero sirviendo para mejorar la efectividad del o de los plastificantes primarios y, opcionalmente, ofrecen otras características a una composición de PVC en la que se incorporan los materiales.

20 Históricamente, la mayoría de los plastificantes de PVC primarios han sido ftalatos derivados del petróleo y compuestos de benzoato, siendo el ftalato de dioctilo y el ftalato de diisononilo ejemplos notables. Sin embargo, plastificantes derivados del petróleo de este tipo son frecuentemente costosos de producir y utilizar debido a las fluctuaciones en los precios y la disponibilidad del petróleo, y es cada vez más probable que sigan siendo así a medida que se reduzcan las reservas de petróleo y los nuevos suministros resulten más costosos y difíciles de asegurar. Además, determinados plastificantes de ftalato derivados del petróleo han expresado preocupación por su potencial para interrumpir la actividad endocrina humana, y se han establecido controles reguladores en un cierto número de países para abordar estas preocupaciones.

30 Los aceites de plantas/vegetales no modificados son en gran parte incompatibles con la resina de PVC, pero determinados derivados modificados de este tipo de aceites, tales como el aceite de soja epoxidado (ESO, por sus siglas en inglés), son compatibles con la resina de PVC y se han investigado activamente para uso como una alternativa basada en una fuente renovable de menor costo a los plastificantes a base de petróleo, tanto como plastificantes primarios como secundarios. El interés en desarrollar plastificantes útiles a partir de fuentes renovables, tales como las grasas animales o especialmente los aceites de plantas/vegetales, se ha desarrollado en parte también debido a la expectativa de que este tipo de materiales podrían provocar alteraciones fisiológicas u otras lesiones a las personas que entran en contacto con productos que requieren plastificantes en su composición.

40 Tal como se alude en el documento US 6.797.753 de Benecke et al., sin embargo, estos derivados de aceites vegetales modificados se habían utilizado comercialmente en una medida limitada solo como plastificantes secundarios, debido a las limitaciones de compatibilidad en el PVC. Benecke et al., y otros intentaron, por consiguiente, identificar modificaciones adicionales u otros materiales derivados de aceites vegetales con una compatibilidad mejorada para su uso como un plastificante primario, al tiempo que conservan las propiedades beneficiosas de estabilización térmica del aceite de soja epoxidado. En Benecke et al., se relacionan plastificantes primarios, en donde los plastificantes contienen ácidos grasos derivados de aceites vegetales y los ácidos grasos están en esencia totalmente esterificados con un alcohol (monool o polioliol), los ácidos grasos tienen enlaces insaturados que están sustancialmente completamente epoxidados, y los ácidos grasos se añaden sustancialmente al azar a uno o más sitios hidroxilo en el alcohol. Plastificantes primarios particularmente mencionados incluyen tetrasoyato de pentaeritritol epoxidado, disoyato de propilenglicol epoxidado, disoyato de etilenglicol epoxidado, soyato de metilo epoxidado, octasoyato de sacarosa epoxidado y el producto epoxidado de aceite de soja interesterificado con aceite de linaza.

50 Benecke et al. describen varios métodos, mediante los cuales se pueden hacer estos plastificantes. En una realización, que se encuentra en la columna 3, líneas 17-30 de la patente '753, los ácidos grasos de aceites vegetales se unen mediante esterificación directa a monoalcoholes o polialcoholes, y después se epoxidan los productos esterificados. En una segunda realización descrita que comienza en la línea 30, la etapa de esterificación directa se reemplaza por la transesterificación, con lo que el monool o el polioliol reacciona con un éster alquílico

inferior de un ácido graso de aceite vegetal para producir el éster deseado más un alcohol inferior, y el éster se epoxida después. En aún otra realización, un primer éster se interesterifica con un segundo éster, y el éster deseado se epoxida de nuevo.

5 El documento WO 2009/102877A1, publicado el 20 de agosto de 2009 para "A Replacement Plasticizer System for Phthalate-Plasticized Formulations" se dirige de manera similar, describiendo ésteres de ácidos grasos epoxidados útiles como plastificantes primarios en un sistema libre de ftalato y que son adecuadamente no volátiles, no basados en petróleo y capaces de impartir estabilidad térmica a formulaciones que actualmente utilizan plastificantes de ftalato, incluidos los basados en PVC, otros polímeros halogenados, polímeros con funcionalidad ácido, polímeros con funcionalidad anhídrido y cauchos de nitrilo. Se dice que los plastificantes de ésteres de ácidos grasos epoxidados adecuados incluyen biodiesel epoxidado (convencionalmente, ésteres metílicos de ácidos grasos de aceites de soja, colza o palma, aunque se contemplan más generalmente los ésteres C₁-C₁₄) y derivados epoxidados de ésteres de ácidos grasos de biodiesel. Los métodos descritos para elaborar los ésteres de ácidos grasos epoxidados, tal como en Benecke et al., implican primero la formación del éster de ácido graso, seguido de la epoxidación del éster.

15 Ésteres de soyato de metilo epoxidados – presentados como destacados tanto en Benecke et al. como en la solicitud WO '877 que se acaba de comentar, también se sabe que se hicieron a partir de aceite de soja epoxidado por alcoholisis, véase el documento US 3.070.608 de Kuester et al. (en lo sucesivo, Kuester et al.), por ejemplo, en donde se hace reaccionar ESO (aceite de soja epoxidado) con un exceso molar de metanol en presencia de metóxido de sodio como catalizador, para producir EMS. El contenido total de epóxido al pasar de ESO a EMS se indica en la columna 1, líneas 21-22, como relativamente sin cambios, mostrando "poca o ninguna disminución".

20 La Solicitud de Patente Provisional de Estados Unidos N° de Serie 61/501.312, cedida comúnmente y presentada el 27 de junio de 2011 por "Reduced Color Epoxidized Esters from Epoxidized Natural Fats and Oils", se encontró muy recientemente que ésteres de ácidos grasos epoxidados de color reducido (tales como EMS) podrían hacerse a partir de una grasa o aceite natural epoxidado (tal como ESO) mediante la inclusión de borohidruro en un proceso de transesterificación o en un proceso de interesterificación.

25 Además, se determinó que la adición del borohidruro y partiendo de una grasa o aceite natural epoxidado no parecía afectar en modo material alguno a los otros atributos de comportamiento comercialmente relevantes de una composición polimérica plastificada que incorpora un éster de ácido graso epoxidado de color reducido, en comparación con una composición equivalente preparada utilizando un éster de ácido graso epoxidado hecho de acuerdo con los métodos conocidos de Benecke et al., o la solicitud WO'877.

30 Dada la indicación en la solicitud WO'877 de que "los epóxidos hechos a partir de ésteres de ácidos grasos, tales como el éster metílico epoxidado del aceite de soja son demasiado volátiles para servir como plastificantes útiles del PVC", pág. 1, líneas 30-31, esto fue un hallazgo de considerable importancia para el éster de ácido graso epoxidado de color reducido específico, el soyato de metilo epoxidado o EMS. En lugar de depender de la economía de producción o de la disponibilidad de biodiesel, que a su vez dependen en cierta medida de la demanda de combustibles, los patrones de fijación de precios y de uso, ésteres de soyato de metilo epoxidado se podrían hacer con un suministro disponible de aceite de soja epoxidado - el suministro y la demanda para lo cual está relacionado, al menos en cierta medida, con la demanda de las mismas composiciones de PVC plastificado en las que se puede utilizar ESO como un plastificante secundario y estabilizador térmico, y no con las condiciones en los mercados de combustibles.

35 Además, la capacidad de hacer EMS y otros derivados de éster de aceite de soja epoxidado a partir de ESO también es ventajosa, ya que el mismo ESO que se utilizaría como alimentación para hacer el EMS también se puede combinar con estos productos en el papel tradicional de ESO, como un plastificante secundario y estabilizador térmico – de modo que ESO puede ser una fuente de alimentación para un plastificante primario de base biológica, eficaz en EMS y en combinación con EMS, proporcionar un sistema de plastificantes libre de ftalatos, basado en fuentes completamente renovables.

40 Por otro lado, una desventaja comparativa de hacer EMS a partir de aceite de soja ya epoxidado en lugar de a partir de aceite de soja normal no epoxidado - de transesterificar después de la epoxidación, en lugar de a la inversa - fue que, en ausencia de las mejoras adicionales ofrecidas por la presente invención, la ruta a través de ESO se encontró en la '312 provisional en tramitación para requerir excesos molares mucho mayores de metanol en comparación con comenzar a partir de un aceite de soja no epoxidado para hacer el material de éster de soyato de metilo, y después epoxidar el éster para hacer el plastificante de EMS. Por ejemplo, en un proceso típico de biodiesel, se necesitan de 5 a 8 equivalentes molares de metanol para llevar a término la reacción de transesterificación, mientras que en el proceso de la solicitud provisional '312 en tramitación, inicialmente se necesitaba más del doble de la cantidad de metanol (p. ej., del orden de veinte o más equivalentes molares de metanol).

En particular, se observó que mientras que en el proceso de biodiesel los productos de transesterificación se resuelven en dos fases, separándose el glicerol subproducto a partir de los ésteres de soyato de metilo en respectivas fases de glicerol y éster, la transesterificación de ESO en la solicitud provisional '312 en tramitación proporcionó solo un producto monofásico. La separación del glicerol subproducto en el proceso de biodiesel en una fase distinta funciona para impulsar el equilibrio de la reacción de transesterificación hacia la derecha, hacia el lado del producto. La consecuencia en el proceso derivado de ESO de la solicitud provisional '312 en tramitación fue que, en ausencia de una separación de fases similar, un exceso molar grande del reaccionante metanol se requiere, por lo tanto, para desplazar comparativamente el equilibrio e impulsar la reacción hasta su finalización.

Tal como se mencionó anteriormente, Kuester et al. también describieron la fabricación de EMS a partir de aceite de soja ya epoxidado. Curiosamente, Kuester et al. describen el uso de excesos molares de metanol en línea con los utilizados en un proceso de biodiesel, a saber, "preferiblemente cinco o más" (documento US 3.070.608 en la col. 1, línea 56). Si bien "cinco o más" ciertamente abarca los requisitos de exceso molar elevado que se observaron, los ejemplos reseñados por Kuester et al. se refieren expresamente a la separación de fases que se produce en sus productos - de modo que evidentemente la transesterificación de ESO con metanol de Kuester et al. difirió de alguna manera no revelada, para proporcionar el comportamiento de separación de fases deseado y permitir el uso de los excesos de metanol más bajos.

El documento US 2010/0010127 describe un procedimiento que comienza con el producto epoxidado de aceites naturales, tales como girasol, linaza, *Jatropha curcas*, soja, etc., que se transesterifican con un alcohol, tal como etílico o metílico, en presencia de un catalizador, tal como metóxido de sodio o hidróxido de sodio con el fin de producir una mezcla de ésteres alquílicos de los ácidos grasos que estaban presentes en el aceite o la mezcla de aceites utilizada como materia prima en la producción de aceite epoxidado.

Schuchardt et. al., J. Braz. Chem. Soc., Vol. 9, Nº 3, 1998, págs. 199-210, "Transesterification of Vegetable Oils: A Review" proporciona una descripción general de la transesterificación de aceites vegetales con metanol, así como los principales usos de los ésteres metílicos de ácidos grasos.

El documento WO 2011/072346 describe un procedimiento para modificar aceites vegetales epoxidados o no modificados. Más específicamente, se refiere al procedimiento a través del cual los aceites vegetales y los alcoholes se convierten en ésteres alquílicos de ácidos grasos a través de transesterificación.

La presente divulgación se refiere, en un aspecto, a un procedimiento para preparar ésteres de ácidos grasos epoxidados a partir de grasas y aceites naturales epoxidados mediante la determinación del contenido de humedad de una o más grasas o aceites naturales epoxidados, la selección de una grasa o aceite natural epoxidado de bajo contenido en humedad para su uso, llevar a cabo entonces una transesterificación de la grasa o aceite natural epoxidado con bajo contenido en humedad seleccionado con un alcohol en presencia de un catalizador de transesterificación y en condiciones que sean efectivas para llevar a cabo la reacción de transesterificación, con lo que la mezcla de productos resultante se separa en fases en una fase de éster de ácido graso epoxidado y una segunda fase que comprende glicerol subproducto.

Específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un éster de ácido graso epoxidado a partir de una grasa o aceite natural epoxidado, que comprende:

determinar el contenido en humedad de una o más grasas o aceites naturales epoxidados;
seleccionar una grasa o aceite natural epoxidado de baja humedad para su uso, en donde el bajo contenido en humedad de la grasa o el aceite natural epoxidado es inferior a 0,5% en peso; y
transesterificar la grasa o el aceite natural bajo en humedad seleccionado con un alcohol que contenga 2500 ppm en peso o menos de agua en presencia de un catalizador de transesterificación seleccionado del grupo que consiste en metóxido de sodio, etóxido de sodio, metóxido de potasio, etóxido de potasio, terc.-butóxido de potasio o un catalizador de carbeno N-heterocíclico y en condiciones que sean efectivas para llevar a cabo la reacción de transesterificación
permitir que los productos de la reacción de transesterificación se separen en fases en una fase que contiene glicerol subproducto y una fase que contiene éster de ácido graso epoxidado, y luego recuperar la fase que contiene éster de ácido graso epoxidado; en donde

- a) la grasa o el aceite natural epoxidado es aceite de soja epoxidado; en donde
- b) el alcohol se selecciona del grupo que consiste en alcoholes alifáticos monohídricos primarios de metilo, etilo y bencilo; y en donde
- c) el borohidruro está incluido en la mezcla de transesterificación.

En otro aspecto, la presente divulgación se refiere a un procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos grasos epoxidados a partir de grasas y aceites naturales epoxidados, haciendo primero un material de alimentación de grasa o aceite natural epoxidado de bajo contenido en humedad, a continuación, llevar a cabo una transesterificación de la grasa o el aceite natural epoxidado de bajo contenido en humedad con un alcohol en presencia de un catalizador de transesterificación y en condiciones que son efectivas para llevar a cabo la reacción de transesterificación, por lo que la mezcla de productos resultante se separa en fases en una fase de éster de ácido graso epoxidado y una segunda fase que comprende un producto derivado de glicerol.

Específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un éster de ácido graso epoxidado a partir de una grasa o aceite natural epoxidado, que comprende:

hacer un material de alimentación de grasa o aceite natural epoxidado de bajo contenido en humedad, en donde el bajo contenido en humedad de la grasa o el aceite natural epoxidado es inferior al 0,5% en peso; y transesterificar la grasa o el aceite natural de bajo contenido en humedad con un alcohol que contenga 2500 ppm en peso o menos de agua en presencia de un catalizador de transesterificación seleccionado del grupo que consiste en metóxido de sodio, etóxido de sodio, metóxido de potasio, etóxido de potasio, terc.-butóxido de potasio o un catalizador de carbeno N-heterocíclico y en condiciones que sean efectivas para llevar a cabo la reacción de transesterificación; permitir que los productos de la reacción de transesterificación se separen en fases en una fase que contiene glicerol como subproducto y una fase que contiene éster de ácido graso epoxidado, y luego recuperar la fase que contiene éster de ácido graso epoxidado; en donde

a) la grasa o el aceite natural epoxidado es aceite de soja epoxidado; en donde
 b) el alcohol se selecciona del grupo que consiste en alcoholes alifáticos monohídricos primarios de metilo, etilo y bencilo; y en donde
 c) el borohidruro está incluido en la mezcla de transesterificación. Realizaciones preferidas son evidentes a partir de la materia objeto de las reivindicaciones dependientes.

Al considerar el fenómeno de una sola fase, se apreció que, con los diversos aceites de soja epoxidados obtenidos comercialmente, el contenido en humedad de los aceites fue típicamente bastante alto, por ejemplo, del orden de 0,5 por ciento en peso. Los autores de la invención encontraron que cuando se secaron estos mismos aceites de soja epoxidados, la mezcla del producto experimentó una separación de fases en el éster de ácido graso epoxidado deseado, una fase del producto y una fase de glicerol subproducto, de modo que para lograr la conversión completa - definida para los presentes propósitos como una conversión del 98% o mayor en el éster a partir de la grasa o el aceite natural epoxidado - no se requirieron más de aproximadamente 8 excesos molares de metanol.

Por supuesto, se ha apreciado durante cierto tiempo que diversas grasas y aceites naturales epoxidados, por ejemplo, el aceite de soja epoxidado, pueden tener diferentes contenidos de agua en sus formas disponibles comercialmente. Además, se ha apreciado que una humedad excesiva en los aditivos para una formulación de PVC flexible, tal como, por ejemplo, una grasa o un aceite natural epoxidado añadido como plastificante secundario, puede crear ciertas dificultades en la composición o a lo largo del tiempo - por ejemplo, hidrólisis de los aditivos de formulación de PVC, exudación, turbidez e incluso porosidad inducida por la humedad en productos extrudidos. Por consiguiente, los aceites de soja epoxidados tienen a menudo un contenido en humedad especificado como parámetro, y se han publicado métodos en la bibliografía para el secado de grasas y aceites naturales epoxidados. Sin embargo, por lo que los autores de la invención saben, no se ha apreciado el efecto del contenido en humedad de la grasa o el aceite natural epoxidado en el comportamiento de separación de fases de los productos de un proceso de transesterificación que implica la grasa o el aceite natural epoxidado y un alcohol.

Por lo tanto, en un aspecto la presente divulgación se refiere a un procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos grasos epoxidados a partir de grasas y aceites naturales epoxidados, seleccionando una grasa o un aceite natural epoxidado de bajo contenido en humedad para el uso, a continuación, llevando a cabo una transesterificación de la grasa o el aceite natural epoxidado de bajo contenido en humedad con un alcohol en presencia de un catalizador de transesterificación y en condiciones que son efectivas para llevar a cabo la reacción de transesterificación, con lo que la mezcla de productos resultante se separa en fases en una fase de éster de ácido graso epoxidado y una segunda fase que comprende un glicerol subproducto.

"Baja humedad", en el contexto de la presente divulgación, debe señalarse que significa solo que el contenido en humedad de la grasa o el aceite natural epoxidado es lo suficientemente bajo como para que los productos de transesterificación se separen en fases con el tiempo. Se puede esperar que el grado de "sequedad" necesario para una grasa o aceite natural epoxidado dado varíe algo para diferentes grasas y aceites naturales epoxidados, diferentes alcoholes o combinaciones de alcoholes, condiciones de transesterificación variables, etc., pero en la presente invención el contenido en humedad es del 0,5 por ciento en peso o menos, preferiblemente del 0,25 por

ciento en peso o menos y más preferiblemente del 0,1 por ciento en peso o menos, según se determina por el análisis de titulación de Karl Fischer o por cualquier otro método de medición practicado convencionalmente. Cabe señalar que estos contenidos en humedad corresponden generalmente a los que se esperan que sean adecuados dado el uso de alcoholes que son igualmente "secos", por ejemplo, que contienen 2500 ppm en peso o menos de agua, y preferiblemente 1000 ppm en peso o menos tal como se usa en los ejemplos que siguen. En la presente invención, el alcohol contiene 2500 ppm o menos de agua.

Los bajos contenidos en humedad requeridos se pueden encontrar en determinadas grasas o aceites naturales epoxidados, sin que sea necesario que se produzca un secado adicional. Sin embargo, se puede encontrar que otras grasas o aceites naturales epoxidados tienen una humedad excesiva, por ejemplo, a través de la exposición prolongada a entornos de almacenamiento húmedos o por otras causas, y necesitarán someterse a una etapa de secado con el fin de proporcionar la separación de fases deseada de los productos de transesterificación. Como alternativa, se puede hacer que una grasa o un aceite natural epoxidado tenga el bajo contenido en humedad según sea necesario, en lugar de, o además de secar un suministro de grasa o aceite natural epoxidado preexistente que se ha encontrado que contiene demasiada humedad. Además, un material de alimentación de aceite o grasa natural epoxidado de bajo contenido en humedad se puede hacer simplemente mezclando grasas y aceites naturales epoxidados de mayor o menor contenido en humedad, para lograr un producto mezclado que califique como una grasa o un aceite natural epoxidado de bajo contenido en humedad.

Por consiguiente, en otra realización de la presente divulgación, se proporciona un procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos grasos epoxidados a partir de material de alimentación de aceite epoxidado, a continuación, llevar a cabo una transesterificación de la grasa o el aceite natural epoxidado de bajo contenido en humedad seleccionado con un alcohol en presencia de un catalizador de transesterificación y bajo condiciones que son eficaces para llevar a cabo la reacción de transesterificación, con lo que la mezcla de productos resultante se separa en fases en una fase de éster de ácido graso epoxidado y una segunda fase que comprende un glicerol subproducto.

Tal como ya se mencionó, se han publicado diversos métodos en la bibliografía para el secado de grasas y aceites naturales epoxidados. Se puede utilizar cualquiera de los métodos que se han encontrado adecuados para secar las grasas y los aceites hasta un punto en el que estas grasas y aceites se caractericen adecuadamente como de "bajo contenido en humedad", pero un ejemplo implicaría exponer la grasa o el aceite natural epoxidado a temperaturas en el intervalo de 90 grados Celsius a 130 grados Celsius durante 30 a 60 minutos, bajo condiciones de alto vacío. Un método de secado de este carácter general se describe en el documento US 2.978.463 de Kuester et al.

Otros aspectos de los procesos de transesterificación contemplados por la presente invención son los de acuerdo con la práctica convencional, o en relación con los métodos de transesterificación de color reducido descritos en Solicitud de Patente Provisional de Estados Unidos N° de Serie 61/501.312, presentada el 27 de junio de 2011 por "Reduced Color Epoxidized Esters from Epoxidized Natural Fats and Oils" en tramitación y comúnmente asignada,, son como se describen en el mismo.

Por consiguiente, no se requiere un tratamiento detallado de estos otros aspectos. En general, sin embargo, la grasa o el aceite natural epoxidado de la presente divulgación en sí puede derivarse de fuentes animales o de plantas (incluidas las vegetales). Preferiblemente, la grasa o el aceite natural epoxidado de la presente divulgación es un aceite vegetal o de semilla, por ejemplo, un aceite genéticamente modificado, aceite de soja, aceite de linaza, aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de canola, aceite de colza, aceite de semilla de palma, aceite de palma, aceite de semilla de algodón, aceite de cacahuete, aceite de oliva, talloil, aceite de cártamo y derivados y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el aceite es un aceite poliinsaturado seleccionado del grupo anterior. Lo más preferiblemente, el aceite poliinsaturado es bajo en ácidos grasos C18:3 o superiores. Aunque cualquier aceite poliinsaturado que tenga niveles suficientemente bajos de C18:3 o ácidos grasos superiores es adecuado para el presente método, preferiblemente, el aceite es aceite de cártamo, aceite de girasol o aceite de maíz. Aceites preferidos contienen menos de aproximadamente 2 por ciento de ácidos grasos poliinsaturados C18:3 o superiores. Más preferiblemente, los aceites contienen menos de 1 por ciento de ácidos grasos poliinsaturados C18:3 o superiores. También se prefieren los aceites poliinsaturados que contienen menos de 2 por ciento de ácido linolénico. Más preferiblemente, el contenido de linolénico es inferior al 1 por ciento. En la presente invención, la grasa o el aceite natural epoxidado es aceite de soja epoxidado.

El reaccionante de alcohol para la transesterificación de la presente divulgación puede ser ampliamente seleccionado de cualquiera de la amplia diversidad de alcoholes alifáticos o cíclicos monohídricos, dihidricos o polihídricos que formarán un éster de ácido graso epoxidado con las grasas o los aceites naturales epoxidados en presencia de un catalizador de transesterificación, aunque los alcoholes aromáticos son menos preferidos. Como demuestran Kuester et al., también pueden considerarse los alcoholes alifáticos no sustituidos, así como los alcoholes alifáticos sustituidos con amina que tienen un grupo amina sin hidrógenos reactivos en el nitrógeno de la

amina, siendo la trietanolamina un ejemplo de estos últimos. Se prefieren los alcoholes alifáticos monohídricos que tienen de 1-20 átomos de carbono, y aunque pueden considerarse alcoholes primarios, secundarios y terciarios, los alcoholes alifáticos monohídricos primarios son los más preferidos. Los alcoholes alifáticos monohídricos primarios de metilo, etilo y bencilo son particularmente preferidos y son los alcoholes de acuerdo con la presente invención.

5 El catalizador utilizado en el presente procedimiento es un catalizador alcalino y se selecciona del grupo que consiste en metóxido de sodio, etóxido de sodio, metóxido de potasio, etóxido de potasio, terc.-butóxido de potasio o un catalizador de carbeno N-heterocíclico, tal como 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno (CAS 244187-81-3), de Sigma-Aldrich Co. (a pesar de que otros catalizadores de N-carbeno y métodos de preparación estarán dentro de las capacidades de los expertos en la técnica sin una experimentación excesiva). Lo más preferiblemente, el catalizador utilizado en el presente procedimiento es metóxido de sodio.

10 Mientras que los efectos de separación de fases observadas de utilizar una grasa o un aceite natural epoxidado de bajo contenido en humedad se observaron inicialmente en el contexto del proceso de transesterificación de color reducido descritos en la solicitud provisional '312 en tramitación, comúnmente asignada, la presente divulgación no se limita a ese contexto particular de uso, sino que se puede aplicar a transesterificaciones realizadas en ausencia de borohidruro.

15 La presente invención, sin embargo, está limitada a procedimientos en los que se incluye borohidruro en la mezcla de transesterificación.

20 Sin embargo, cuando se desean materiales de color de Pt/Co reducido, un aspecto preferido utilizaría las grasas y los aceites naturales epoxidados de bajo contenido de humedad con borohidruro tal como se enseña en la solicitud provisional '312, en donde se incluye borohidruro para un aspecto preferido en una mezcla de reacción de transesterificación con la grasa o el aceite natural epoxidado de bajo contenido en humedad antes de introducir un catalizador de transesterificación, aunque se describen otros aspectos en los que el borohidruro y el catalizador se incorporan concurrentemente o sustancialmente de forma concurrente en la mezcla de reacción con la grasa o el aceite natural epoxidado y el alcohol, y en el que borohidruro se incorpora en la mezcla de reacción tanto antes como simultáneamente con la introducción del catalizador.

25 En cualquiera de estos modos de incorporar borohidruro en el proceso de transesterificación, el material de borohidruro se puede seleccionar del grupo que consiste en borohidruro de sodio, borohidruro de potasio y borohidruro de litio. Mediante experimentación rutinaria, un experto en la técnica será capaz de determinar rápidamente la cantidad de borohidruro que producirá una reducción particular del color, y si se utilizan deseablemente técnicas de eliminación de color adicionales conocidas (por ejemplo, el uso de tratamiento con carbono o blanqueo). Preferiblemente, el borohidruro está presente en una cantidad entre 1,0 por ciento y 0,0001 por ciento en peso de los reaccionantes y el catalizador. Más preferiblemente, la cantidad de borohidruro está entre 0,1 por ciento y 0,001 por ciento. El catalizador, en cualquier caso, comprende preferiblemente una mayor parte de la mezcla de reacción en comparación con el borohidruro, ya que mayores cantidades de borohidruro (como se describe más detalladamente en la solicitud '312) pueden tender a inhibir el proceso de transesterificación deseado sin un grado correspondiente de mejora adicional en el color Pt-Co del producto, o en circunstancias en las que no se necesiten realmente mejoras adicionales en el color Pt-Co.

30 También se puede emplear un tratamiento previo del borohidruro tal como se ejemplifica en la solicitud '312, con lo que el borohidruro se combina con diglima (dietilenglicol dimetil éter) en solución durante un tiempo antes de combinarse con el catalizador.

35 En términos de las condiciones de procedimiento utilizadas, la grasa o el aceite natural epoxidado combinados de bajo contenido en humedad y alcohol se calientan en presencia del catalizador de transesterificación (y borohidruro) para efectuar una transesterificación de la grasa o el aceite natural epoxidado de bajo contenido en humedad. Preferiblemente, los materiales de partida combinados se calientan a una temperatura entre 40°C y 70°C bajo un ligero vacío en una atmósfera inerte, tal como N₂, Ar o CO₂. Más preferiblemente, el intervalo de temperaturas es de 40°C a 55°C. Los reaccionantes se utilizan preferiblemente puros y la reacción se lleva a cabo en ausencia sustancial de humedad de otras fuentes distintas a las grasas y los aceites naturales epoxidados de bajo contenido en humedad, con agitación continua. Es preferible que la atmósfera esté libre de O₂ y que esté compuesta de un gas inerte tal como los que se enumeran arriba. La mezcla combinada se calienta lentamente hasta el intervalo de temperaturas anterior. Durante el proceso de transesterificación, la temperatura se mantiene en el intervalo anterior hasta que se produzca una cierta conversión en el producto. En un aspecto ejemplificado más adelante, en una o más etapas intermedias antes de la conversión completa, se pueden añadir alcohol y catalizador adicionales (y borohidruro adicional) para una o más etapas adicionales de reacción que conduzcan a una conversión sustancialmente completa a completa del material de alimentación de la grasa o el aceite natural epoxidado de bajo contenido en humedad. En otro aspecto ejemplificado, el alcohol y el catalizador (y el borohidruro) se incorporan en una etapa, y la reacción continúa con los materiales inicialmente incorporados hasta que también se complete

sustancialmente. El catalizador está en cualquiera de las realizaciones básicas y luego se neutraliza con ácido, tal como ácido cítrico o ácido fosfórico.

5 Los productos de transesterificación resultantes se pueden lavar luego con agua preferiblemente desionizada, y se deja que se separen en fases de la manera del éster metílico de ácido graso convencional, la práctica de biodiesel (y, según se desee, en el mismo equipo de separación y purificación de productos de biodiesel), en una fase de producto de éster de ácido graso epoxidada y una fase de glicerol subproducto que incluye sustancialmente el agua de lavado que se utilizó. Alternativamente, se puede permitir que los productos de transesterificación resultantes se separen en fases y que se realicen uno o más lavados solo en la fase de producto/fase de producto previamente lavado en lugar de en un cuerpo completo de separación previa de materiales. El agua residual en una fase de
10 producto inicial, intermedio lavado y/o final lavado se puede separar convencionalmente en una o más iteraciones por evaporación, por ejemplo, en condiciones de vacío (o presión reducida) en un evaporador rotatorio a temperaturas elevadas.

15 Los expertos ordinarios en la materia apreciarán, a la vista de las presentes enseñanzas y de las enseñanzas de la solicitud '312 incorporada, que la transesterificación de grasas y aceites naturales epoxidados de bajo contenido en humedad de acuerdo con la presente invención puede llevarse a cabo de manera discontinua, semi-discontinua o continua, y de la misma manera que la recuperación y el procesamiento adicional de los productos de transesterificación pueden llevarse a cabo independientemente de manera discontinua, semi discontinua o continua.

20 Los ésteres epoxidados de la presente invención se pueden contemplar para su uso como plastificantes primarios o secundarios en una diversidad de polímeros, incluyendo polímeros halogenados, polímeros funcionalizados con ácidos, polímeros funcionalizados con anhídridos y cauchos de nitrilo. Un polímero halogenado a modo de ejemplo es un polímero de PVC, en donde "PVC" o "poli(cloruro de vinilo)", tal como se utiliza en esta memoria, se entiende que cubre el intervalo de homopolímeros y copolímeros de cloruro de vinilo con típicamente hasta un 20% de comonomeros, tales como acetato de vinilo, propileno, etileno, maleato de dietilo, fumarato de dimetilo y otros comonomeros etilénicamente insaturados. Ejemplos de otros polímeros halogenados incluyen polímeros de poli(haluro de vinilo), poliolefinas cloradas y cauchos clorados. Polímeros funcionalizados con ácidos adecuados
25 incluyen polímeros funcionalizados con ácido acrílico, así como polímeros acrílicos y otros que necesitan una plastificación para reducir las transiciones vítreas o mejorar la tenacidad.

30 Cuando se utilizan como plastificantes primarios, los ésteres de ácidos grasos epoxidados pueden comprender preferiblemente al menos 20 por ciento en peso de una composición polimérica, más preferiblemente comprenderá al menos 30 por ciento en peso de una composición polimérica, y más preferiblemente comprenderá al menos 50 por ciento en peso de una composición polimérica.

35 Las composiciones poliméricas plastificadas contemplados por la presente invención se pueden formular, se observa, en todos los demás aspectos de una manera convencional, incluyendo diversos tipos de aditivos además de los ésteres de ácidos grasos epoxidados de grasas o aceites naturales. Cuando los ésteres epoxidados se utilizan en aspectos preferidos como plastificantes primarios de un sistema de plastificante primario/secundario, por ejemplo, se pueden añadir un plastificante secundario de base renovable y un estabilizador térmico (tal como, pero sin limitarse a ellos, la misma grasa o aceite natural epoxidado de bajo contenido en humedad que el utilizado para un material de alimentación para el proceso de transesterificación mediante el cual se prepararon los ésteres de ácidos grasos epoxidados) u otros plastificantes secundarios (incluidos plastificantes a base de petróleo) u otros
40 aditivos para mejorar una o más propiedades de estabilidad térmica, lubricidad o resistencia a la intemperie, como absorbentes de rayos ultravioleta, cargas, antioxidantes, agentes antiestáticos, agentes anti-vaho, pigmentos, colorantes, coadyuvantes de reticulación y similares pueden incorporarse en las composiciones. Los ésteres epoxidados también se pueden utilizar en determinados aspectos en combinación con otros plastificantes primarios, tales como ftalato de dioctilo, otros ftalatos, citratos, benzoatos, trimelitatos y otros diésteres alifáticos, aunque,
45 preferiblemente, las composiciones poliméricas plastificadas no incluirán ftalatos añadidos e incluirán sustancialmente solo plastificantes de base renovable o de base biológica.

La presente invención en sus varios aspectos relacionados se ilustra más particularmente por los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

50 Una cantidad de aceite de soja epoxidado (aceite de soja epoxidado Plas-Chek™ 775 de Ferro Corporation, Cleveland, OH) se secó mediante calentamiento a 85 grados Celsius bajo alto vacío durante una hora, en base a las condiciones de la bibliografía publicadas de típicamente 90 a 130 grados Celsius bajo alto vacío durante 30 a 60 minutos.

En un matraz de fondo redondo de 5 litros configurado con una envolvente de calentamiento y controlador, agitador y vacío, se añadieron 1300 gramos del ESO seco. Se añadió una solución de 0,5 gramos de borohidruro de sodio en 30 gramos de metanol anhidro con agitación, seguido de 200 gramos adicionales de metanol anhidro. Luego se añadieron una premezcla de 20 gramos de metóxido de sodio al 30% en metanol y 1.3 gramos de borohidruro de sodio. Se burbujeó nitrógeno a través de la mezcla con agitación, y la mezcla se calentó hasta alcanzar una temperatura de 45 grados Celsius. La mezcla se mantuvo bajo nitrógeno a 50 grados Celsius durante una hora para permitir que se produjera la reacción de transesterificación. El contenido del matraz se transfirió a un embudo separador y se dejó que se separara durante una hora, después de lo cual se eliminó la capa de glicerol subproducto (128 gramos) inferior. El resto se devolvió al matraz y se añadió una solución premezclada de 42 gramos de metanol anhidro, 4 gramos de metóxido de sodio al 30% y 0,3 gramos de borohidruro de sodio. Luego se realizó una segunda etapa de reacción a 50 grados Celsius bajo nitrógeno durante 1,5 horas, verificando el progreso de la reacción mediante espectroscopía de RMN. El producto se transfirió de nuevo a un embudo de separación y se dejó que se separara en fases durante media hora adicional. Se eliminó la capa de glicerol subproducto inferior (9,5 gramos) y la capa de producto superior se colocó nuevamente en el matraz de reacción y se neutralizó con una solución de ácido cítrico al 50% en agua desionizada. Después de agitar, el producto se lavó con agua desionizada varias veces en una embudo de separación, luego la capa de producto superior lavada restante se secó sobre MgSO₄ y se filtró. El producto se separó luego en un evaporador rotatorio. El producto final separado por arrastre tenía un color de 35 en la escala de color Pt / Co Hazen, según la norma ASTM D1209.

Ejemplo Comparativo 1

Se reprodujo el Ejemplo 1, excepto que el aceite de soja epoxidado Plas-Chek™ 775 no se secó primero. Los productos de reacción no se separaron en fases.

Ejemplo 2

Para este ejemplo, se utilizó una única etapa de reacción en lugar de dos etapas como en el Ejemplo 1. El secado de 1000 gramos del aceite de soja epoxidado Plas-Chek™ 775 se llevó a cabo calentando el material a 85 grados Celsius y manteniéndolo durante una hora. El ESO seco se añadió a un reactor y se agitó bajo una manta de nitrógeno a 55 grados Celsius. Se añadió al ESO una solución de 1 g de borohidruro de sodio en diglima en el reactor con agitación durante media hora, después de lo cual se añadieron 200 gramos de metanol anhidro y 3 gramos de metóxido de sodio en metanol. La mezcla de reacción se agitó durante una hora a 55 grados Celsius. Los productos de reacción se separaron en dos fases. La fase inferior se separó a través del embudo de separación. A la capa superior se añadió una solución de 25 gramos de ácido cítrico en agua. La mezcla se agitó nuevamente a 55 grados Celsius durante dos minutos y luego se dejó que se separara en fases nuevamente en dos fases. La fase inferior se eliminó y la fase superior se lavó dos veces con agua desionizada, permitiendo que el agua se separara del producto de éster de ácido graso epoxidado después de cada lavado. Tras la separación de la segunda capa de lavado con agua, la fase superior se calentó en vacío a 85 grados Celsius para eliminar la humedad residual.

Ejemplo 3

Mil gramos de aceite de soja epoxidado se secaron por medio de un evaporador rotatorio durante 1 hora en un baño de agua a 90 grados Celsius. El ESO seco se añadió a un reactor de vidrio con camisa junto con 300 gramos de metanol anhidro. La mezcla se agitó a 55 grados Celsius a medida que se añadía una solución de 1 gramo de borohidruro de sodio disuelto en una solución de metóxido de sodio (3 gramos)/metanol (25 gramos). La reacción continuó a 55 grados con agitación durante aproximadamente 45 minutos, momento en el cual se añadió una solución de aproximadamente 10 gramos de ácido cítrico en 30 mL de metanol. El exceso de metanol se separó en vacío en el evaporador rotatorio. Los contenidos del reactor fueron luego trasladados a un embudo separador y se dejó que se separara en fases. Se separó la capa inferior que contiene glicerol, ya que la capa superior se lavó con 300 mililitros de agua desionizada. Después de la separación de fases, la capa acuosa inferior se retiró y la capa superior del producto de éster epoxidado se secó en vacío en el evaporador rotatorio.

Ejemplos 4 y 5

Para los Ejemplos 4 y 5, composiciones de PVC plastificadas se prepararon a partir del producto EMS del Ejemplo 1 y a partir del producto EMS preparado en el Ejemplo 4, así como de un EMS "Control" hecho utilizando el método de transesterificación descrito en el documento US 6.797.753 expedido a Benecke et al., comenzando en la columna 3, línea 30, y una posterior epoxidación con peróxido convencional. La composición de PVC "Control" correspondiente al método de la técnica anterior EMS y las composiciones de PVC para los Ejemplos 4 y 5 comprendían cada una 100 partes en peso de la resina de dispersión de PVC homopolímero Geon™ 121 AR de PolyOne, Inc., Avon Lake, OH, con 70 partes en peso del plastificante EMS en cuestión, y 2 partes en peso de estabilizador Therm-Chek™ LOHF 120 Ba/Zn (Ferro, Inc., Cleveland OH). Los sólidos en polvo pesados se introdujeron en un cuenco de mezcla

de 1 galón. Estos materiales se combinaron con agitación a la velocidad más baja de un mezclador de paletas Hobart de 3 velocidades, añadiendo lentamente componentes líquidos a componentes sólidos. Los contenidos se mezclaron durante aproximadamente 30 minutos, y la mezcla se sometió a vacío (como en un desecador grande) para reducir el atrapamiento del aire.

- 5 Se llevaron a cabo varios ensayos en las composiciones de PVC, de acuerdo con los siguientes protocolos:

Viscosidad de la Pasta: La viscosidad de la pasta de una muestra de plastisol describe el comportamiento del flujo de plastisoles bajo cizallamiento bajo. La idoneidad de una resina de dispersión para una aplicación dada depende de las características de viscosidad del plastisol e indica el comportamiento en los procesos de vertido, fundición, moldeo e inmersión. El Ensayo de la Viscosidad de la Pasta (Ensayo de Viscosidad de Brookfield) se llevó a cabo sustancialmente de acuerdo con el procedimiento ASTM D1824 utilizando un viscosímetro Brookfield RVFD. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente a 2 revoluciones por minuto (RPM) y a 20 RPM. Se desea una baja viscosidad de la pasta inicial para facilitar la manipulación, preferiblemente con el menor aumento posible con el tiempo, de modo que las mediciones de la viscosidad de la pasta se repitieron en varias ocasiones a lo largo de un período de 28 días para determinar la estabilidad de la viscosidad de la pasta de las muestras de plastisol.

Liberación de Aire: El Ensayo de Liberación de Aire se lleva a cabo para determinar la velocidad relativa de liberación de aire arrastrado desde un plastisol. Plastisol líquido se vierte a una copa de polipropileno de 4 onzas o equivalente y el plastisol se agita vigorosamente con una espátula durante un minuto. A medida que el aire atrapado sube a la superficie, se observa y registra la velocidad a la que se rompen las burbujas. Se asigna una calificación relativa de "Excelente" a "Pobre" en comparación con las formulaciones de referencia. Se obtiene una liberación de aire "excelente" (5 minutos) con una formulación de referencia que comprende 100 partes de resina Geon™ 121AR, 67 partes de ftalato de diisonilo (DINP), 3 partes de aceite de soja epoxidado (ESO) y 2 partes de estabilizador Therm-Chek™ LOHF 120. La liberación de aire "pobre" (más de 60 minutos) se obtiene con una formulación de referencia que comprende 100 partes de resina Geon™ 121AR, 67 partes de ftalato de bencilbutilo (BBP), 3 partes de ESO y 2 partes de estabilizador Therm-Chek™ LOHF 120.

Dureza: El ensayo de dureza Shore A se lleva a cabo sustancialmente de acuerdo con la norma ASTM D2240 utilizando un medidor de durómetro Shore para determinar los valores de dureza de los plastisoles. La dureza es una medida de la eficiencia del plastificante. A niveles iguales de incorporación de dos plastificantes diferentes en plastisoles por lo demás idénticos, el plastificante que proporciona el plastisol más suave es un plastificante más eficiente.

Estabilidad Térmica - El ensayo de Estabilidad Térmica Metrastat se utiliza para medir la estabilidad térmica de una película de plastisol a altas temperaturas. Se preparan láminas fundidas de plastisoles y se exponen a altas temperaturas durante períodos de tiempo variables a lo largo de las tiras. Un plastisol excelente no se decolora ni se carboniza y conserva la flexibilidad después del ensayo. Láminas fundidas de plastisol se preparan "estirando" el plastisol sobre una superficie térmicamente estable (sustrato de liberación) utilizando una varilla de estirado de 0,508 mm (20 mil; 0,020"); el sustrato de liberación debe ser capaz de soportar al menos 200°C (390°F) durante 5 minutos. Las láminas fundidas ("estiradas") se funden durante 3 minutos en un horno a 200°C (390°F). Las láminas fundidas se dejan enfriar a temperatura ambiente durante un mínimo de 15 minutos antes de retirarlas del sustrato de liberación. Tiras de muestra que miden 25 cm (9,75 pulgadas) se cortan a 2,5 cm (1 pulgada) de las láminas fundidas. Se precalienta un horno Metrastat™ a 191°C (375°F) y se colocan tiras de muestras en la bandeja móvil del horno Metrastat™. Se realiza un ciclo de exposición de una hora. A medida que la bandeja se desplaza, las tiras de muestra se exponen a la temperatura del horno a lo largo de un gradiente de tiempo de 0-60 minutos. Cuando el ciclo se completa, las tiras de muestra se dejan enfriar durante 1 hora y se montan en un papel de pantalla que muestra la hora a la que la muestra fue expuesta a altas temperaturas.

Gelificación: El ensayo de la curva de gel y de temperatura de gelificación se llevan a cabo para determinar la viscosidad de los plastisoles a temperaturas crecientes con un reómetro CarriMed™ CSL-2 500. La temperatura de gelificación indica el poder de solvatación del plastificante; temperaturas de gelificación más bajas indican un mayor poder de solvatación, y se prefieren por conveniencia en aplicaciones tales como serigrafía, revestimiento por inmersión y preparación de compuestos de caucho blando porque se necesita menos calor para mantener la baja viscosidad de los plastisoles. La viscosidad se representa en función de la temperatura, y el análisis de la gráfica indica una temperatura de gelificación aproximada. Se fija un husillo de acero plano de 4 centímetros al rotor del reómetro y se realiza la rutina de calibración para calibrar la separación entre la placa Peltier del reómetro y el husillo. Un aumento en la temperatura de 20°C a 100°C (68°F a 212°F) a una tasa de 0,1°C (0,18°F) por segundo con una velocidad de cizallamiento constante de 5 s-1 se programa en el software del reómetro. Una muestra de 2 gramos de plastisol se carga en la placa Peltier y se inicia el programa. Al concluir la rampa de temperatura, los resultados se representan como salida de viscosidad en función de la temperatura en un gráfico semi-Log para producir una curva de gel. Luego, las líneas se dibujan a mano asintóticamente a las dos secciones de

la curva de gel, extendiéndolas hacia el eje X hasta que se intersecten. La temperatura del gel se aproxima luego anotando la temperatura correspondiente a la intersección de las líneas dibujadas a mano.

Pérdida de Calor: El ensayo de la pérdida de calor se aplica a plastisoles fundidos para determinar el porcentaje de pérdida de masa durante el envejecimiento por calor. Es deseable una baja pérdida de calor, ya que el plastificante volatilizado puede contaminar las superficies cercanas, tales como los interiores del parabrisas de coches nuevos. Láminas fundidas de plastisol se preparan sustancialmente como en el Ensayo de Estabilidad Térmica. Muestras cuadradas (5,0 cm por 5,0 cm (2 pulgadas por 2 pulgadas)) se perforan o se cortan y se pesan a +/- 0,0001 g. Las muestras se incuban en un horno a 82°C (180°F) durante 7 y/o 14 días, y se enfrían durante 30 minutos antes de volver a pesar. La pérdida de calor se expresa como un porcentaje del peso original de la muestra.

Volatilidad del Plastificante: El ensayo de la Volatilidad del Plastificante se utiliza para determinar la volatilidad relativa del plastificante que puede afectar el procesamiento del plastisol. Se desea una menor volatilidad del plastificante, especialmente para plastisoles compuestos (extrudidos). Una muestra de 1 gramo de plastificante se pesa con precisión (+/- 0,0001 g) y se incuba en un horno durante 3 minutos a 204°C (400°F). Se determina la pérdida de peso y el porcentaje de pérdida de peso se reseña como volatilidad del plastificante.

Ensayo de Exudación: Discos de plastisol fundidos se fabrican en platos de pesaje de aluminio utilizando 15 +/- 0,5 gramos de plastisol líquido. Se preparan tres discos por muestra de plastisol. Los plastisoles se funden durante diez minutos en un horno precalentado a 204°C (400°F). Los discos se enfrían rápidamente en agua y se retiran de los platos de aluminio. Para determinar la exudación, una pila de dos discos de plastisol fundidos se incuba en un horno a 82°C (180°F) durante al menos cuatro semanas. Los discos se examinan después de 24 horas y semanalmente durante al menos cuatro semanas y se comparan con una tira de referencia idéntica mantenida a temperatura ambiente. Se observa la presencia visible de exudación y la cantidad exudada se determina mediante inspección visual. Los valores de exudación se asignan como si estuvieran dentro de uno de los siguientes intervalos: traza-ligero-moderado-pesado.

Los resultados de varios de los diversos ensayos se enumeran en la Tabla 1 que figura a continuación. La composición de PVC de Control EMS proporcionó una temperatura del gel de 55 grados Celsius, al igual que la composición de PVC hecha a partir del EMS del Ejemplo 1, mientras que la composición de PVC elaborada a partir del EMS del Ejemplo 3 dio una temperatura del gel de 53 grados Celsius. No se observó exudación para ninguno de los PVC, después de 24 horas, 1 semana y 2 semanas a temperatura ambiente y a 180 grados Fahrenheit, y las estabildades térmicas del Metrastat también fueron muy similares, oscilando desde incoloro hasta de color amarillo limón:

Tabla 1

	Control	Ej. 1	Ej. 3
Liberación de aire	Buena	Buena	Buena
Dureza (Shore A)	70	70	70
Pérdida de Calor a 180° F (%), 7 días	9,0%	9,3%	8,1%
Pérdida de Calor a 180° F (%), 14 días	11,9%	11,8%	---
Volatilidad del Plastificante (% de pérdida) (3 min a 400°F)	13,3%	10,2%	11,3%
Viscosidad RV según Brookfield			
Husillo	3	3	3
Inicial a 20 rpm, cps	975	1075	985
Inicial a 2 rpm, cps	1.150	1450	1200
Husillo	3	3	3
1 Día a 20 rpm, cps	1780	1765	2.000
1 Día a 2 rpm, cps	2200	2300	2500
Husillo	3	3	3
2 Días a 20 rpm, cps	2325	2385	2525
2 Días a 2 rpm, cps	3300	3700	3300
Husillo	4	4	3

ES 2 716 829 T3

	Control	Ej. 1	Ej. 3
7 Días a 20 rpm, cps	4230	4400	4370
7 Días a 2 rpm, cps	6500	6700	5750
Husillo	4	4	4
14 Días a 20 rpm, cps	7150	7320	6590
14 Días a 2 rpm, cps	11300	11600	9600

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un éster de ácido graso epoxidado a partir de una grasa o aceite natural epoxidado, que comprende:
- 5 determinar el contenido en humedad de una o más grasas o aceites naturales epoxidados;
seleccionar una grasa o aceite natural epoxidado de baja humedad para su uso, en donde el bajo contenido en humedad de la grasa o el aceite natural epoxidado es inferior a 0,5% en peso; y
transesterificar la grasa o el aceite natural bajo en humedad seleccionado con un alcohol que contenga 2500 ppm en peso o menos de agua en presencia de un catalizador de transesterificación seleccionado del grupo que consiste en metóxido de sodio, etóxido de sodio, metóxido de potasio, etóxido de potasio, terc.-
10 butóxido de potasio o un catalizador de carbeno N-heterocíclico y en condiciones que sean efectivas para llevar a cabo la reacción de transesterificación
permitir que los productos de la reacción de transesterificación se separen en fases en una fase que contiene glicerol subproducto y una fase que contiene éster de ácido graso epoxidado, y luego recuperar la fase que contiene éster de ácido graso epoxidado; en donde
- 15 a) la grasa o el aceite natural epoxidado es aceite de soja epoxidado; en donde
b) el alcohol se selecciona del grupo que consiste en alcoholes alifáticos monohídricos primarios de metilo, etilo y bencilo; y en donde
c) el borohidruro está incluido en la mezcla de transesterificación.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la grasa o el aceite natural epoxidado de baja humedad seleccionado se caracteriza por un contenido en humedad inferior al 0,5 por ciento en peso cuando se combina con el alcohol para llevar a cabo la reacción de transesterificación.
- 20 3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el contenido en humedad es 0,25 por ciento en peso o menos.
4. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el contenido en humedad es 0,1 por ciento en peso o menos.
5. Un procedimiento para preparar un éster de ácido graso epoxidado a partir de una grasa o aceite natural epoxidado, que comprende:
- 25 hacer un material de alimentación de grasa o aceite natural epoxidado de bajo contenido en humedad, en donde el bajo contenido en humedad de la grasa o el aceite natural epoxidado es inferior al 0,5% en peso; y
transesterificar la grasa o el aceite natural de bajo contenido en humedad con un alcohol que contenga 2500 ppm en peso o menos de agua en presencia de un catalizador de transesterificación seleccionado del grupo que consiste en metóxido de sodio, etóxido de sodio, metóxido de potasio, etóxido de potasio, terc.-
30 butóxido de potasio o un catalizador de carbeno N-heterocíclico y en condiciones que sean efectivas para llevar a cabo la reacción de transesterificación;
permitir que los productos de la reacción de transesterificación se separen en fases en una fase que contiene glicerol como subproducto y una fase que contiene éster de ácido graso epoxidado, y luego
35 recuperar la fase que contiene éster de ácido graso epoxidado; en donde
- a) la grasa o el aceite natural epoxidado es aceite de soja epoxidado; en donde
b) el alcohol se selecciona del grupo que consiste en alcoholes alifáticos monohídricos primarios de metilo, etilo y bencilo; y en donde
c) el borohidruro está incluido en la mezcla de transesterificación.
- 40 6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que la preparación del material de alimentación de aceite o grasa natural epoxidado de baja humedad comprende secar uno o más aceites y grasas naturales epoxidados.
7. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que la preparación del material de alimentación de grasa o aceite natural epoxidado de baja humedad comprende mezclar dos o más de las grasas y los aceites naturales epoxidados con contenidos en humedad superiores e inferiores, para conseguir un material de alimentación de grasa o aceite natural epoxidado mezclada de baja humedad.
- 45 8. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que la grasa o el aceite natural epoxidado de baja humedad se caracteriza por un contenido en humedad inferior al 0,5 por ciento en peso cuando se combina con el alcohol para llevar a cabo la reacción de transesterificación.

9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que el contenido en humedad es de 0,25 por ciento en peso o menos.

10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que el contenido en humedad es 0,1 por ciento en peso o menos.