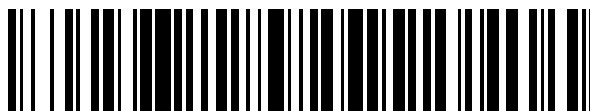


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 784 130**

51 Int. Cl.:

C07C 67/03 (2006.01)

C11B 3/02 (2006.01)

C11C 1/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.05.2012 PCT/US2012/038760**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2013 WO13002913**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2012 E 12804373 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2020 EP 2723706**

54 Título: **Ésteres epoxidados de color reducido a partir de grasas y aceites naturales epoxidados**

30 Prioridad:

27.06.2011 US 201161501312 P

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

22.09.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 784 130 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

Ésteres epoxidados de color reducido a partir de grasas y aceites naturales epoxidados

La presente invención se dirige a procesos para preparar ésteres de ácidos grasos epoxidados a partir de diversas grasas animales y aceite vegetales y describe productos preparados mediante esos procesos. En particular, la presente invención se refiere a métodos para preparar ésteres de ácidos grasos epoxidados con color bajo a partir de grasas animales y aceites vegetales naturales epoxidados ("grasas y aceites naturales").

Estos ésteres de ácidos grasos epoxidados han sido últimamente de interés considerables para ser usados como plastificantes basados o derivados de fuentes renovables para diversas composiciones polímeras y usos finales. En particular, estos materiales han sido investigados para ser usados en composiciones de poli(haluros de vinilo).

El poli(cloruro de vinilo) (PVC), el polímero de haluro de vinilo más común, tiene una aplicación comercial en una forma rígida sustancialmente no plastificada y en una forma de PVC plastificado. El PVC rígido, con el cual no está relacionada la presente invención, se usa para tuberías, conductos y similares en los que es necesaria una elevada resistencia química pero no una flexibilidad o adaptabilidad. El PVC plastificado, por otra parte, tiene aplicación en películas, laminados y envolturas de alambres y cables, molduras, cintas transportadoras, juguetes y mangueras, además de servir como un sustituto del cuero y como un recubrimiento de telas para muebles tapizados, asientos de automóviles y otros artículos.

Hablando de forma general, los plastificantes son materiales que se combinan con polímeros como poli(cloruro de vinilo) (en lo que sigue PVC) para conferir flexibilidad, extensibilidad y capacidad de tratamiento o alguna combinación de estas características al polímero, en la medida necesaria para un uso final particular. Frecuentemente, se usa una combinación de plastificantes primarios y secundarios, en la que los plastificantes secundarios no actúan por sí mismos para conferir las características deseadas al PVC pero sirven para mejorar la eficacia del (o de los) plastificante(s) primario(s) y, opcionalmente, proporcionan otras características a la composición de PVC en la que se incorporan los materiales.

En el pasado, la mayoría de los plastificantes de PVC primarios han sido compuestos de ftalatos y benzoatos derivados del petróleo, siendo apreciables, por ejemplo, el ftalato de dioctilo y el ftalato de diisononilo. Sin embargo, estos plastificantes derivados del petróleo frecuentemente son costosos de producir y de usar debido a las fluctuaciones en el precio y la disponibilidad del petróleo y es probable que continúen en crecimiento debido a que las reservas de petróleo son reducidas y los nuevos suministros resulten más costosos y difíciles de asegurar. Además, algunos de los plastificantes de ftalatos derivados del petróleo han hecho surgir preocupaciones por su capacidad potencial de alterar la actividad endocrina humana y se han establecido controles de regulación en un cierto número de países para abordar estas preocupaciones.

Los aceites de plantas/vegetales sin modificar son ampliamente incompatibles con una resina de PVC, pero algunos derivados modificados de estos aceites, como el aceite de soja epoxidado (ESO) son compatibles con la resina de PVC y han sido activamente investigados para ser usados como una alternativa de bajo coste basada en fuentes renovables para los plastificantes basados en el petróleo, como plastificantes tanto primarios como secundario. El interés en desarrollar plastificantes útiles a partir de fuentes renovables, como grasas animales o, especialmente, aceites de plantas/vegetales, se ha desarrollado parcialmente también a partir de la expectativa de que estos materiales sería menos probable que provoquen perturbaciones fisiológicas u otras lesiones a las personas que entren en contacto con productos que requieren plastificantes en su composición.

Sin embargo, como se indica en la patente de Estado Unidos n° 6.797.753 de Benecke et al., estos derivados de aceites vegetales modificados han sido usados hasta un alcance limitado comercialmente como plastificantes secundarios solamente, debido a limitaciones de compatibilidad con el PVC. Benecke et al. y otros en consecuencia han buscado la forma de identificar otras modificaciones u otros materiales derivados de aceites vegetales con una compatibilidad mejorada para ser usados como un plastificante primario, al mismo tiempo que se retienen las propiedades ventajosas de estabilización térmica del aceite de soja epoxidado. En el documento de Benecke et al., los plastificantes primarios descritos en los que los plastificantes contienen ácidos grasos derivados de aceites vegetales y ácidos grasos son esterificados de forma sustancialmente completa con un alcohol (monool o poliol), los ácidos grasos tienen enlaces insaturados que son epoxidados de forma sustancialmente completa y los ácidos grasos son añadidos de forma sustancialmente aleatoria a uno o más sitios de hidroxilo en el alcohol. Los plastificantes primarios particularmente mencionados incluyen tetrasoyato de pentaeritrol epoxidado, disoyato de propilenglicol epoxidado, disoyato de etilenglicol epoxidado, soyoato de metilo epoxidado, octasoyato de sacarosa epoxidado y el producto epoxidado de aceite de soja interesterificado con aceite de linaza.

Benecke et al. describen varios métodos mediante los cuales se pueden preparar 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 directamente mediante una esterificación directa a monoalcoholes o polialcoholes y los productos

esterificados son seguidamente epoxidados. En una segunda realización descrita partiendo de la línea 30, la etapa de esterificación directa se sustituye con una transesterificación con lo que el monool o poliol reacciona con un éster de alquilo inferior de un ácido graso de aceite vegetal para producir el éster deseado más un alcohol inferior y el éster es seguidamente epoxidado. Todavía en otra realización, un primer éster es interesterificado con un segundo éster y el éster deseado es nuevamente epoxidado.

El documento WO 2009/102877A1, publicado el 20 de agosto de 2009 como "A Replacement Plasticizer System for Phthalate-Plasticized Formulations", tiene una orientación análoga, describiendo ésteres de ácidos grasos epoxidados útiles como plastificantes primarios en un sistema exento de ftalatos y que son adecuadamente no volátiles, no basados en el petróleo y capaces de conferir estabilidad térmica a las formulaciones que actualmente usan plastificantes de ftalatos, incluidas las basadas en PVC, otros polímeros halogenados, polímeros con funcionalidad ácida, polímeros funcionalizados con anhídridos y cauchos de nitrilo. Los plastificantes de ésteres de ácidos grasos epoxidados adecuados se dice que incluyen biodiesel epoxidado (convencionalmente, ésteres metílicos de ácidos grasos de aceites de soja, colza o palma, aunque los ésteres de C₁-C₁₄ se consideran de forma más general) y derivados epoxidados de ésteres de ácidos grasos de biodiesel. Los métodos descritos para preparar los ésteres de ácidos grasos epoxidados, como en el documento de Benecke et al., implican la formación en primer lugar del éster de ácido graso, seguido de la epoxidación del éster.

Los ésteres de soyatos de metilo epoxidados, como se caracterizan destacadamente en el documento de Benecke et al. y en la solicitud WO'877 que se acaba de exponer, son conocidos también por ser preparados partiendo de aceite de soja epoxidado mediante alcoholisis, véase la patente de EEUU nº 3.070.608 de Kuester et al., por ejemplo, en el que se hace reaccionar ESO (aceite de soja epoxidado) con un exceso en moles de metanol en presencia de metóxido de sodio como catalizador, para producir EMS. El contenido total de epóxido se sitúa de ESO a EMS como se indica en la columna 1, líneas 21-22, de forma relativamente inalterada, mostrando "una disminución pequeña o nula".

Como se ha mencionado, los diversos plastificantes basados en fuentes renovables que han sido descritos en esta y otras referencias han sido desarrollados al menos en parte, con un objetivo de proporcionar sustitutivos en descenso para los actuales plastificantes de ftalatos. Con respecto a un cierto número de características, los plastificantes de ésteres de ácidos grasos epoxidados preparados mediante estos métodos conocidos pueden demostrar de hecho unos niveles sustancialmente equivalentes, o ciertamente, comercialmente aceptables, de rendimiento en comparación con los plastificantes de ftalatos que se pretende sustituir.

Una característica muy importante es el color. En ciertas aplicaciones o contextos comunes de utilización, las composiciones plastificantes son de forma deseable incoloras y transparentes. Un ejemplo sería en la preparación de tubos de plástico transparente para usos médicos y otros. En Otras muchas aplicaciones, en las que se usa una composición pigmentada (y el color final deseado es distinto de negro), se necesita análogamente un plastificante de color bajo para hacer posible que se consigan los colores deseados. Ejemplos incluirían juguetes, embellecedores interiores y exteriores de automóviles, tintas para uso textil, suelos de vinilo (que requieren una capa sin desgaste amarillo y colores blancos limpios por debajo) y otros muchos artículos de consumo e industriales en los que el color un diferenciador importante y una herramienta de comercialización. Por lo tanto, los plastificantes de ftalatos que han sido tan ampliamente usados tienen colores Pt-Co en un intervalo de 10-20 y dado que ninguno de los documentos de Benecke et al, Kuester et al. o la solicitud WO'877 indican explícitamente que se prepare el color Pt-Co de los ésteres epoxidados en cada uno de ellos, se ha encontrado en la preparación de plastificantes de soyato de metilo epoxidados mediante los métodos descritos en la solicitud WO'877 y en las publicaciones de Benecke et al, que los valores de color Pt-Co son mayores que los asociados a los plastificantes de ftalatos, por lo que es necesaria una mejora en esta importante característica. Como técnica adicional, se puede mencionar el documento WO 2011/090812.

La presente invención aborda esta necesidad en un aspecto, proporcionando un proceso a) como se define en la reivindicación 1, para preparar un éster de ácido graso epoxidado de color reducido a partir de una grasa o aceite natural epoxidado, combinando un alcohol, una grasa o aceite natural epoxidado y borohidruro con un catalizador de transesterificación bajo condiciones que sean eficaces para hacer reaccionar el alcohol y la grasa o aceite natural epoxidado para formar un éster de ácido graso epoxidado que exhibe un color Pt-Co reducido, en comparación con el éster de ácido graso epoxidado que resultaría de hacer reaccionar la grasa o aceite natural epoxidado y el alcohol en presencia del catalizadores y bajo las mismas condiciones pero sin usar el borohidruro. En una realización, el borohidruro es incluido en la mezcla de reacción con la grasa o aceite natural epoxidado y el alcohol antes de introducir el catalizador. En una realización alternativa, el borohidruro y el catalizador se incorporan de forma simultánea o sustancialmente simultánea en la mezcla de reacción con la grasa o aceite epoxidado y el alcohol. Todavía en otra realización, el borohidruro puede ser incorporado en la mezcla de reacción tanto antes como simultáneamente a la introducción del catalizador. En cualquier caso, el borohidruro es generalmente un componente menor de la mezcla de reacción en comparación con el catalizador. En un aspecto relacionado, la presente técnica se dirige a ésteres de ácidos grasos epoxidados de color reducido preparados mediante este proceso y a las composiciones polímeras plastificadas que incluyen un éster de ácido graso epoxidado de color reducido como un plastificante primario, especialmente para composiciones polímeras plastificadas que están

exentas de ftalato o sustancialmente exentas de ftalatos y que incluyen los ésteres de ácidos grasos epoxidados de color reducido de la presente invención como plastificantes primarios sustitutivos de ftalatos.

- En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un proceso b) como se define en la reivindicación 1 para preparar una éster de ácido graso epoxidado de color reducido o una combinación de estos ésteres, combinando una grasa o aceite epoxidado, un segundo éster y borohidruro con un catalizador de interesterificación bajo condiciones que sean efectivas para hacer reaccionar el segundo éster y la grasa o aceite natural epoxidado para formar uno o más ésteres de ácidos epoxidados que exhiben un color Pt-Co reducido, en comparación con los ésteres grasos epoxidados o ésteres que resultarían de hacer reaccionar la grasa o aceite natural epoxidado y el segundo éster en presencia del catalizador y bajo las mismas condiciones, pero sin usar el borohidruro. En una realización, el borohidruro es incluido en la mezcla de reacción con la grasa o aceite natural epoxidado y el segundo éster antes de introducir el catalizador. En una realización alternativa, el borohidruro y el catalizador se incorporan de forma simultánea o sustancialmente simultánea en la mezcla de reacción con la grasa o aceite epoxidado y el segundo éster. En todavía otra realización, el borohidruro puede ser incorporado en la mezcla de reacción antes y de forma simultánea a la introducción del catalizador. En cualquier caso, el borohidruro es generalmente un componente menor de la mezcla de reacción en comparación con el catalizador. En aspectos relacionados de la presente técnica, se incorporan ésteres de ácidos grasos epoxidados de color reducido y las combinaciones de estos ésteres, junto con composiciones polímeras plastificadas (especialmente composiciones exentas de ftalatos o sustancialmente exentas de ftalatos) que incluyen el éster o ésteres de ácidos grasos de color reducido así preparados.
- En cualquiera o en ambos de los procesos de transesterificación e interesterificación modificados de la presente invención, puede ser usado un pretratamiento del borohidruro como se ilustra con posterioridad para mejorar la eficacia reductora del color o inhibidora de la formación de color del borohidruro en el transcurso de la realización de la transesterificación interesterificación. En el ejemplo de interesterificación, en el que el borohidruro es incluido sin pretratamiento, se incluye preferentemente un aditivo adicional como un alcohol nucleofílico (por ejemplo, t-butanol) en la mezcla de reacción con el borohidruro con la misma finalidad.

En la patente de EE.UU. cedida conjuntamente nº 7.126.018 de Poppe, se descubrió que se podrían preparar ésteres de polioles que no implican destilaciones moleculares u otras etapas de decoloración (por ejemplo, tratamiento con carbono, blanqueo y similares) para proporcionar un producto de éster de dihidroxi-poliol que tiene un color deseablemente brillante. Más particularmente, se determinó que se podían preparar monoésteres de propilenglicol de color brillante que fueran aceptables para ser usados como adyuvantes coalescentes no volátiles en pinturas de látex, haciendo reaccionar propilenglicol con un éster de ácido graso, como un éster metílico de ácido graso de aceite vegetal u otro éster alquílico de C₁-C₅ de ácido graso a partir de un aceite vegetal poliinsaturado, en presencia de un catalizador de transesterificación y de borohidruro. Otros dihidroxi-polioles mencionados incluyen etilenglicol, dietilenglicol y dipropilenglicol.

La presente invención se basa al menos en parte en el descubrimiento de que, a pesar de la naturaleza inestable de la funcionalidad epóxido en las grasas o aceites naturales epoxidados contemplados como materiales de partida, los ésteres de ácidos grasos epoxidados de color reducido se pueden preparar también a partir de una grasa o aceite natural epoxidado, a través de un proceso de transesterificación según el primer aspecto o a través de un proceso de interesterificación según el segundo aspecto.

También, la adición de borohidruro y partiendo de una grasa o aceite natural epoxidado no parece que afecte materialmente a otras características de rendimiento relevantes desde un punto de vista comercial de una composición polímera plastificada que incorpore un éster de ácido graso epoxidado de color reducido preparado mediante el uso de la presente invención, en comparación con una composición equivalente preparada mediante el uso de un éster de ácido graso epoxidado preparado según los métodos conocidos de Benecke et al. o la solicitud WO'877. Por tanto, como se demuestra más particularmente en los ejemplos posteriores, un plastificante de soyato de metilo epoxidado (EMS) preparado según las presentes explicaciones muestra una equivalencia sustancial en características en rendimiento relevantes en comparación con un plastificante EMS preparado mediante un método conocido, pero al mismo tiempo proporciona también un color Pt-Co mejorado.

Dada la indicación de la solicitud WO'877 de que "los epóxidos preparados a partir de ésteres de ácidos grasos como el éster metílico epoxidado de aceite de soja con demasiado volátiles para que sirvan como plastificantes útiles de PWC" pág. 1, líneas 30-31, éste es un descubrimiento de considerable importancia añadida para el éster de ácido graso epoxidado de color reducido específico EMS. En lugar de depender de los factores económicos de producción y la disponibilidad de biodiesel, que a su vez, en alguna medida, dependen de modelos de demanda de combustibles, precios y utilización, los ésteres de soyato de metilo epoxidados de color reducido pueden ser preparados según la presente invención con un suministro disponible de aceite de soja epoxidado (cuyo suministro y demanda está relacionado al menos en alguna medida con la demanda de las mismas composiciones de PVC plastificadas en las que se puede usar ESO como un plastificante secundario y estabilizador térmico, y no con condiciones de los mercados de combustible).

La capacidad para preparar EMS de color reducido y otros derivados de ésteres de aceite de soja epoxidados a partir de ESO es ventajosa también, debido al hecho de que el mismo ESO que se utilizaría como materia de alimentación para preparar el EMS de color reducido y derivados de aceite de soja epoxidados de color reducido puede ser combinado también con estos productos en la función habitual del ESO, como un plastificante secundario y estabilizador térmico, de forma que el ESO puede ser una materia de alimentación y parte de un sistema que proporciona un plastificante de ftalato, basado en fuentes completamente renovables de color reducido.

En términos generales, como se mencionó anteriormente, los ésteres de ácidos grasos epoxidados de color reducido proporcionados por la presente invención se pueden preparar mediante procesos de transesterificación y de interesterificación, en la medida deseada. En un proceso de transesterificación según un primer aspecto definido en la reivindicación 1, una grasa o aceite natural epoxidado se combina con un alcohol, borohidruro y un catalizador de transesterificación, y la grasa o aceite natural epoxidado y el alcohol reaccionan para formar un éster de ácido graso epoxidado que exhibe un color Pt-Co reducido, en comparación con el éster de ácido graso epoxidado que resultaría de hacer reaccionar la grasa o aceite natural epoxidado y el alcohol en presencia del catalizador de esterificación y bajo las mismas condiciones, pero sin usar borohidruro. En una realización, el borohidruro es incluido en la mezcla de reacción con la grasa o aceite natural epoxidado y el alcohol antes de introducir el catalizador. En una realización alternativa, el borohidruro y el catalizador se incorporan de forma simultánea o sustancialmente simultánea en la mezcla de reacción con la grasa o aceite natural epoxidado y el alcohol. Todavía en otra realización, el borohidruro puede ser incluido antes y también de forma simultánea con la introducción del catalizador. En cualquier caso, el borohidruro es un componente menor de la mezcla de reacción en comparación con el catalizador, como se expone adicionalmente con posterioridad.

El grado de mejora en el color Pt-Co puede ser esperado dependiendo de la grasa o aceite natural particular utilizado, entre otras consideraciones. Sin embargo, de forma preferente, el proceso que se acaba de resumir producirá ésteres de ácidos grasos epoxidados con una color Pt-Co (determinado de la manera ilustrada en los ejemplos siguientes) que es de no más de 80 por ciento del color Pt-Co del material que se produciría sin usar el borohidruro, más preferentemente, sería de no más de 65 por ciento del color Pt-Co del material que se produciría en ausencia del uso de borohidruro y, lo más preferentemente, sería de más de 50 por ciento del color Pt-Co de ese material.

Preferentemente, el grado de mejora del color que se realiza en el presente contexto del proceso de transesterificación es tal que el color Pt-Co del éster de ácido graso epoxidado de color reducido es de no más de 150, más preferentemente es de 90 o menos y, lo más preferentemente es de 50 o menos, de forma que los ésteres de ácidos grasos epoxidado de color reducido pueden sustituir satisfactoriamente a los plastificantes de ftalatos con características comparables de color Pt-Co. A este respecto, cuando la inclusión de borohidruro y una selección de las cantidades de borohidruro y otras condiciones del proceso de transesterificación no proporcionan un material que cumpla el criterio de color Pt-Co deseado, se pueden emplear también una o más de otras técnicas de supresión de colores conocidas, por ejemplo, un tratamiento o blanqueo con carbono.

La grasa o aceite natural epoxidado puede derivar de fuentes animales o de plantas (incluidos vegetales). Preferentemente, la grasa o aceite natural epoxidado es un aceite vegetal o de semillas, 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 coco, aceite de palmiste, aceite de palma, aceite de semilla de algodón, aceite de cacahuete, aceite de oliva, aceite de resina, aceite de cártamo y derivados y mezclas de los mismos. Preferentemente, el aceite es un aceite poliinsaturado seleccionado entre el grupo anterior. Los más preferentemente, el aceite poliinsaturado tiene un contenido bajo de ácidos grasos de C18:3 o más. Aunque cualquier aceite poliinsaturado que tenga niveles suficientemente bajos de C18:3 o ácidos grasos superiores es adecuado para el presente método, preferentemente, el aceite es aceite de cártamo, aceite de girasol o aceite de maíz. Los aceites preferidos contienen menos de dos por ciento de ácidos grasos poliinsaturados de C18:3 o más. Más preferentemente, los aceites contienen menos de 1 por ciento de ácidos grasos poliinsaturados de C18:3 o más. También son preferidos aceites poliinsaturados que contienen menos de 2 por ciento de ácido linolénico. Más preferentemente, el contenido linolénico es de menos de 1 por ciento.

El reactante de alcohol para la transesterificación se puede seleccionar ampliamente entre cualquiera de una amplia diversidad de alcoholes monohidroxilados, dihidroxilados o polihidroxilados alifáticos o cíclicos que formarán un éster de ácido graso epoxidado con las grasas o aceites naturales epoxidados en presencia de un catalizador de transesterificación, aunque los alcoholes aromáticos son menos preferidos. Son preferidos los alcoholes alifáticos monohidroxilados que tienen 1-20 átomos de carbono y, aunque se pueden considerar alcoholes primarios, secundarios y terciarios, son más preferidos los alcoholes alifáticos monohidroxilados primarios. Son particularmente preferidos los alcoholes alifáticos monohidroxilados primarios de metilo, etilo y bencilo, para proporcionar, por ejemplo, ésteres de soyato de metilo, etilo y bencilo epoxidados de color reducido.

El catalizador seleccionado para ser usado en el presente método puede ser cualquier catalizador que sea adecuado para llevar a cabo la reacción de transesterificación, y se conoce un cierto número de estos catalizadores. El catalizador usado en el proceso reivindicado es un catalizador alcalino, más preferentemente, el catalizador se

selecciona entre el 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 como 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno (CAS 244187-81-3) de la empresa Sigma-Aldrich Co. (Aunque otros catalizadores de N-carbeno y métodos de preparación estarán dentro de los conocimientos de los expertos en la técnica, sin una experimentación excesiva). Lo más preferentemente, el catalizador usado en el presente proceso es metóxido de sodio.

El material de borohidruro se puede seleccionar entre el grupo que consiste en borohidruro de sodio, borohidruro de potasio y borohidruro de litio. Mediante una experimentación rutinaria, un experto en la técnica será capaz rápidamente de determinar la cantidad de borohidruro que producirá una reducción particular de color, y si se usan deseablemente técnicas adicionales conocidas de supresión del color. En la invención reivindicada, el borohidruro está presente en una cantidad entre 1,0 por ciento y 0,0001 por ciento en peso de los reactivos y catalizador. Más preferentemente, la cantidad de borohidruro es de entre 0,1 por ciento y 0,001 por ciento. El catalizador en cualquier caso comprende preferentemente una gran parte de una mezcla de reacción en comparación con el borohidruro, ya que las cantidades mayores de borohidruro pueden tener una tendencia a inhibir el proceso de transesterificación deseado sin un grado correspondiente de mejora adicional en el color Pt-Co del producto o bajo circunstancias en las que no son realmente necesarias mejoras adicionales en el color Pt-OAc.

Para ayudar a un posible efecto inhibitor del borohidruro en la transesterificación de la grasa o aceite natural epoxidado y alcohol, el borohidruro en una realización es incluido en la mezcla de reacción con la grasa o aceite natural epoxidado y alcohol antes de que se introduzca el catalizador y se inicie el proceso de transesterificación. En una realización alternativa, el borohidruro y el catalizador son incorporados simultáneamente en la mezcla de reacción con la grasa o aceite natural epoxidado y el alcohol o se incorporan de forma suficientemente simultánea de forma de que el borohidruro no inhiba materialmente el progreso de la reacción de transesterificación. En todavía otra realización, naturalmente, una cantidad de borohidruro puede ser introducida tanto con anterioridad como simultáneamente a la introducción del catalizador.

Puede ser empleado también un pretratamiento del borohidruro como se ilustra con posterioridad, en el que el borohidruro se combina con diglima (dimetilenglicol-dimetil-éter) en solución durante un período de tiempo antes de ser combinado con el catalizador. En el contexto de la interesterificación que se describe de forma más completa con posterioridad, al menos, un pretratamiento del borohidruro de esta manera se cree que ayuda a evitar algún efecto inhibitor del borohidruro en relación con el catalizador y el proceso de interesterificación, aunque como se acaba de indicar, se puede usar también un pretratamiento del borohidruro en el presente contexto de transesterificación.

En términos de las condiciones del proceso utilizadas, la grasa o aceite natural epoxidado combinado y el alcohol se calientan en presencia del catalizador de transesterificación y de borohidruro para efectuar una transesterificación de la grasa o aceite natural epoxidado. En el proceso reivindicado, los materiales de partida combinados se calientan a una temperatura entre 40°C y 70°C bajo un vacío ligero en una atmósfera inerte, como N₂, Ar o CO₂. Más preferentemente, el intervalo de temperaturas es de 40°C a 55°C. Los reactivos se usan preferentemente puros y la reacción se lleva a cabo en ausencia de humedad, con agitación continua. Es preferido que la atmósfera esté exenta de O₂ y esté compuesta por un gas inerte como los anteriormente citados. La mezcla combinada se calienta lentamente hasta por encima del intervalo de temperaturas. Durante el proceso de transesterificación, la temperatura se mantiene en el intervalo anterior hasta que se haya producido una conversión suficiente a producto; preferentemente la reacción se hará continuar hasta que se complete de forma sustancial. La mezcla de reacción seguidamente se enfría y el catalizador se neutraliza con un ácido, como ácido cítrico o ácido fosfórico. El producto de éster de ácido graso epoxidado de color reducido puede ser seguidamente separado de la grasa o aceite natural epoxidado sin reaccionar residual o por medios convencionales.

Los ésteres epoxidados de color reducido preparados usando la presente invención (preparados mediante transesterificación o interesterificación) pueden ser contemplados para ser usados como plastificantes primarios o secundarios en una diversidad de polímeros, que incluyen polímeros halogenados, polímeros con funcionalidad ácida, polímeros con funcionalidad anhídrido y cauchos de nitrilo. Un ejemplo de polímero halogenado es un polímero de PVC, en el que "PVC" o "Poli(cloruro de vinilo)" como se usa en la presente memoria descriptiva se entiende que abarca la gama de homo- y co-polímeros de cloruro de vinilo con normalmente hasta 20% de comonómeros como acetato de vinilo, propileno, etileno, maleato de dietilo, fumarato de dimetilo y otros comonómeros con instauración etilénica. Ejemplos de otros polímeros halogenados incluyen polímeros de poli(haluro de vinilo), poliolefinas cloradas y cauchos clorados. Los polímeros con funcionalidad ácida adecuados incluyen polímeros con funcionalidad de ácido acrílico, así como acrílicos y otros polímeros que necesitan una plastificación para reducir las transiciones vítreas o mejorar la dureza.

Cuando se usan como plastificantes primarios, los ésteres de ácidos grasos epoxidados de color reducido pueden comprender, preferentemente, al menos 20 por ciento en peso de una composición polímera, más preferentemente comprenderán al menos 30 por ciento en peso de una composición polímera y, lo más preferentemente, comprenderán al menos 50 por ciento en peso de una composición polímera.

Las composiciones polímeras plastificadas preparadas mediante el uso de la presente invención pueden ser formuladas, debe señalarse en todos los demás aspectos, de una manera convencional, que incluyen diversos tipos de aditivos además de los ésteres epoxidados de color reducido de la invención. Cuando los ésteres epoxidados de color reducido son usados en realizaciones preferidas como los plastificantes primarios de un sistema plastificante

5 primario/secundario, por ejemplo, puede ser añadido un plastificante secundario de base renovable y un estabilizador térmico como aceite de soja epoxidado, o se pueden incorporar en la composiciones otros plastificantes secundarios (que incluyen plastificantes basados en el petróleo) u otros aditivos para mejorar una o más propiedades de estabilidad frente al calor, lubricidad o resistencia al agua como absorbedores ultravioleta, materiales de carga, antioxidantes, agentes antiestáticos, agentes anti-vaho, pigmentos, colorantes, adyuvantes de

10 reticulación y similares. Los ésteres epoxidados de color reducido pueden ser usados también en ciertas realizaciones en combinación con otros plastificantes primarios como ftalato de dioctilo, otros ftalatos, citratos, benzoatos, trimelitatos y otros diésteres alifáticos, aunque preferentemente las composiciones polímeras plastificadas de la presente invención no incluirán ftalatos añadidos e incluirán sustancialmente solo plastificantes de base renovables o de base biológica.

15 Las composiciones polímeras preparadas usando los ésteres de ácidos grasos epoxidados de color reducido preparados mediante el uso de la presente invención como plastificante primario y, preferentemente, que incluyen ESO o algún otro plastificante secundario de base biológica, tendrán una aplicación comercial en una diversidad de usos finales en los que es importante el color (o la ausencia sustancial de color). Ejemplos de usos finales adecuados incluyen tintas, plastisoles, composiciones vinílicas, revestimientos de alambres, dispositivos médicos, suelos,

20 juguetes y partes e interiores de automóviles.

En un proceso de interesterificación según un segundo aspecto de la presente invención, y como se define en la reivindicación 1, una grasa o aceite natural epoxidado se combina con un segundo éster, borohidruro y un catalizador de interesterificación y la grasa o aceite natural epoxidado y el segundo éster reaccionan para formar un

25 éster de ácido graso epoxidado o una combinación de ésteres que exhibe un color Pt-Co reducido, en comparación con el éster de ácido graso o combinación de ésteres que resultarían de hacer reaccionar la grasa o aceite natural epoxidado y el segundo éster en presencia de un catalizador de interesterificación bajo las mismas condiciones pero sin usar el borohidruro. En una realización, se incluye borohidruro en la mezcla de reacción con la grasa o aceite natural epoxidado y el segundo éster antes de introducir el catalizador. En una realización alternativa, se incluyen simultáneamente (o de forma sustancialmente simultánea) borohidruro y catalizador en la mezcla de reacción con la

30 grasa o aceite natural epoxidado y el segundo éster. Todavía en otra realización, el borohidruro puede ser incluido antes o de forma simultánea a la introducción del catalizador de interesterificación. En cualquier caso, el borohidruro es un componente menor de la mezcla de reacción en comparación con el catalizador, como se expone adicionalmente con posterioridad.

El borohidruro puede ser pretratado e introducido en la mezcla de reacción en una solución de diglima, por ejemplo,

35 pero si no es pretratado apropiadamente estará preferentemente acompañado en la mezcla de reacción de un aditivo adicional como un alcohol no nucleofílico (por ejemplo, t-butanol). Alternativamente, el aditivo adicional puede ser usado sin una etapa de pretratamiento. En los ejemplos posteriores, se realizarán interesterificaciones que no parece que proporcionen una mejora apreciable en el color Pt-Co meramente debido al uso de borohidruro. Cuando se incluyó una etapa de pretratamiento, se apreció un grado de mejora, pero los colores Pt-Co eran todavía mayores

40 en comparación con el material de partida de ESO y en comparación con los plastificantes de ftalato destinados a ser sustituidos. Cuando se incluyó un aditivo adicional en la forma de t-butanol, sin embargo, se pudo realizar un color Pt-Co aproximadamente igual y mejor al exhibido por el material de partida de ESO.

Preferentemente, como en el contexto de la transesterificación los ésteres de ácidos grasos epoxidados o combinaciones de ésteres producidas en la interesterificación exhibirán un color Pt-Co de no más de 80 por ciento

45 del color Pt-Co del material que se produciría sin usar el borohidruro, más preferentemente es de no más de 65 por ciento y lo más preferentemente es de no más de 50 por ciento del color Pt-Co de ese material.

Preferentemente, el grado de mejora del color que se realiza en el contexto de proceso de interesterificación es tal que el color Pt-Co del éster del ácido graso epoxidado de color reducido o combinación de ésteres es de no más de 200, más preferentemente es de 90 o menos y, lo más preferentemente es de 50 o menos, de forma que los ésteres

50 de ácidos grasos epoxidados de color reducido pueden sustituir satisfactoriamente a los plastificantes de ftalatos con características de color Pt-Co comparables. A este respecto, en el caso de que la inclusión de borohidruro pretratado y/o aditivos adicionales como los alcoholes no nucleofílicos, una selección de las cantidades de borohidruro y/o aditivos adicionales y otros parámetros de la interesterificación no proporcionen un material que cumpla un criterio deseado de color Pt-Co, se pueden emplear una o más de otras técnicas conocidas de supresión de color, por

55 ejemplo, tratamiento con carbono o blanqueo.

La grasa o aceite natural epoxidado pueden ser como se describió anteriormente o, como puede serlo el borohidruro. El segundo éster se puede seleccionar ampliamente entre cualquiera de la amplia diversidad de monoésteres, diésteres, o poliésteres alifáticos o cíclicos que experimentarán una interesterificación con la grasa o aceite natural epoxidado y proporcionarán ésteres de ácidos grasos epoxidados de interés para una aplicación dada,

pero en relación con la preparación de ésteres de ácidos epoxidados especialmente para ser usados como plastificantes primarios para PVC, son preferidos los ésteres de acetatos de alcoholes alifáticos y aromáticos, que incluyen particularmente los acetatos de metilo, etilo y bencilo.

5 El catalizador puede ser cualquier catalizador que sea adecuado para llevar a cabo la reacción de interesterificación, y se conoce un cierto número de estos catalizadores. El catalizador usado en el proceso reivindicado es un catalizador alcalino. Más preferentemente, el catalizador se selecciona entre el 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 como 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno (CAS 244187-81-3) de la empresa Sigma-Aldrich Co. (Aunque otros catalizadores de N-carbeno y métodos de preparación estarán dentro de los
10 conocimientos de los expertos en la técnica sin una experimentación excesiva). Lo más preferentemente, el catalizador usado en el presente proceso es metóxido de sodio.

En términos de las condiciones de proceso usadas, la grasa o aceite natural epoxidado combinados y el segundo éster se calientan en presencia del catalizador y de borohidruro para efectuar una interesterificación de la grasa o aceite natural epoxidado. En el proceso reivindicado, los materiales de partida combinados se calientan a una
15 temperatura entre 40°C y 70°C bajo un vacío ligero en una atmósfera inerte, como N₂, Ar o CO₂. Más preferentemente, el intervalo de temperaturas es de 40°C a 55°C. Los reactantes se usan preferentemente puros y la reacción se lleva a cabo en ausencia de humedad, con agitación continua. Es preferido que la atmósfera esté exenta O₂ y esté compuesta por un gas inerte como los anteriormente citados. La mezcla combinada se calienta lentamente hasta por encima del intervalo de temperaturas. La temperatura se mantiene por encima del intervalo hasta que se
20 haya producido una conversión suficiente al producto; preferentemente, la reacción se continuará hasta que se complete de forma sustancial. La mezcla de reacción seguidamente se enfría y el catalizador se neutraliza con un ácido, como ácido cítrico o ácido fosfórico. El producto de éster de ácido graso epoxidado de color reducido puede ser seguidamente separado de la grasa o aceite natural epoxidado sin reaccionar residual, por ejemplo, mediante extracción líquido-líquido como se muestra en los siguientes ejemplos no limitativos.

25 **Ejemplo 1**

A una solución en agitación de 500 miligramos de metóxido de sodio en 100 gramos de metanol se añadieron 300 miligramos de borohidruro de sodio. Esta mezcla se añadió seguidamente a una solución de 500 gramos de aceite de soja epoxidado en 400 gramos adicionales de metanol. La mezcla de reacción se agitó bajo argón y se calentó lentamente a 45 grados Celsius y seguidamente se mantuvo con agitación a 45 grados Celsius durante tres horas.

30 El calentamiento de la mezcla de reacción se interrumpió y la mezcla se dejó enfriar a aproximadamente 35 grados Celsius, en cuyo momento se añadió una solución de 10 gramos de ácido cítrico en agua para neutralizar la mezcla. Después de 10 minutos con agitación, el contenido del matraz se transfirió a un embudo de separación. Se añadieron aproximadamente 100 ml de agua desionizada para generar fases distintas separables orgánica y acuosa. Después de recuperar la fase orgánica y lavar tres veces con agua desionizada adicional (con recuperaciones reiteradas de la fase orgánica después de cada lavado, naturalmente), la capa orgánica se secó sobre sulfato de magnesio anhidro. El agente de secado se recuperó por filtración y la capa de producto resultante se secó sobre sulfato de magnesio anhidro. El agente de secado se separó por filtración y el producto resultante, un aceite viscoso de color brillante se secó bajo vacío durante una noche.

40 El producto de EMS seco se analizó mediante ¹H RMN y se determinaron los índices de hidroxilo y ácido por medio de los ensayos industriales de aceites refinados AOCS Tx 1a-66 y AOCS Te 2a-64 respectivamente. Los índices de yodo se determinaron mediante el método AOCS Cd 1-25, los índices de oxígeno de oxirano se determinaron mediante el método AOCS Cd 9-57 y el color Hazen Pt-Co del producto se determinó según la norma ASTM D1209.

Los resultados de este ensayo mostraron un índice de hidroxilo medio de 0,4927 y un índice de acidez de 0,4446, un índice de yodo de 0,9048, un índice de oxígeno de oxirano de 6,5697 por ciento y un color Hazen Pt-Co de 57.

45 **Ejemplo 2**

Se preparó un producto de soyato de metilo epoxidado de color reducido combinando un cierto número de lotes de EMS preparados como se describe en la presente memoria descriptiva. Específicamente, los tres lotes de EMS cuyas preparaciones se describen en este ejemplo 2, se combinaron con los materiales de EMS cuyas preparaciones se exponen en lo ejemplos 7-9 siguientes.

50 De los tres lotes de componentes manejados en el presente ejemplo, dos se prepararon de forma idéntica. Para estos, se secaron en primer lugar 1500 gramos de aceite de soja epoxidado calentando el ESO a 85 grados Celsius durante una hora. El ESO seco se añadió seguidamente a un reactor junto con 1500 gramos de metanol anhidro y se agitó bajo una capa de nitrógeno a 55 grados Celsius. Se añadió una mezcla de metóxido de sodio (4 g) y borohidruro de sodio (1 g) al reactor. Después de agitar durante una hora, un análisis RMN mostró que la reacción

estaba completada. La mezcla de reacción se neutralizó seguidamente por medio de una solución de ácido cítrico (25 g de ácido cítrico) en metanol y el metanol en exceso se separó bajo vacío. Se formó una fase de glicerol, se sedimentó en el fondo del reactor y se separó. La fase orgánica restante se lavó tres veces con agua desionizada y seguidamente se secó con sulfato de magnesio. Tras la separación del sulfato de magnesio por filtración, el producto de EMS restante se secó seguidamente bajo vacío durante una noche. El tercer lote se preparó del mismo modo, con la excepción de que la mezcla de productos se neutralizó por medio de una solución de ácido cítrico en agua en lugar de ácido cítrico en metanol. La emulsión que se formó en el tercer lote (después de una neutralización y a continuación de la separación del metanol en exceso) se dejó escindir y la capa acuosa se separó con tratamiento de la fase orgánica restante como en los dos primeros lotes. El color Hazen Pt-Co de la muestra de EMS combinada así preparada se determinó que era de 43 (mediante la norma ASTM D1209).

Ejemplo comparativo 1

Para el EMS "testigo" preparado según métodos conocidos e incluido en la composición de PVC para la comparación posterior en los ejemplos 5 y 6 para composiciones de PVC que incluían los materiales de EMS de color reducido preparados en los ejemplos 1 y 2, se utilizó el método de transesterificación descrito en la patente '753 de Benecke et al. (US 6.797.753), comenzando en la columna 3, línea 30. El EMS de la técnica anterior resultante mostró un color Hazen Pt-Co de 103.

Ejemplo 3

Se añadió una solución de borohidruro de sodio (1 g, 0,026M) en diglima (10 ml) a aceite de soja epoxidado (850 g) con agitación a 55° C bajo N₂. La mezcla se agitó vigorosamente durante 1 hora, en cuyo momento se añadió acetato de etilo anhidro (150 g, 1,7 M). A la mezcla se añadió seguidamente metóxido de sodio en metanol (30%, 3 g de NaOMe, 0,056 M). La mezcla de reacción se agitó vigorosamente durante 3 horas.

La reacción se completó hasta un consumo completo del acetato de etilo, lo que se confirmó mediante análisis de ¹H RMN. La mezcla de productos se neutralizó mediante la adición de solución de ácido cítrico (20 g de ácido cítrico, 0,1 M). A la mezcla se añadió éter de petróleo (500 ml). La mezcla se añadió a un embudo de separación y se formaron dos fases. La fase acuosa se separó y la fase orgánica se lavó tres veces con agua desionizada. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio y se filtró. El éter de petróleo se separó bajo presión reducida, proporcionando un producto de interesterificación de ésteres mixtos epoxidados.

El color Pt-Co del producto de ésteres mixtos se determinó seguidamente que era de 139 según la norma ASTM D1209, en comparación con un color Pt-Co del material de ESO de partida de 105.

Ejemplo 4

Se realizó una interesterificación adicional para este ejemplo usando un alcohol no nucleofílico como aditivo adicional. Se secó en primer lugar ESO (50 gramos, 0,53 moles) bajo vacío a 130°C durante 30 minutos. Se lavó acetato de etilo (108,43 ml, 97,80 gramos) con carbonato de sodio saturado en agua, con sulfato de magnesio y se destiló en hidruro de calcio sobre tamices moleculares de 4Å secos. El ESO seco y el acetato de etilo se añadieron seguidamente a un matraz de fondo redondeado de 250 equipado con una barra de agitación y un condensador bajo una atmósfera de nitrógeno. Se secó t-butanol (11,47 ml, 8,89 gramos) sobre sulfato de magnesio y se destiló en hidruro de calcio sobre tamices moleculares de 4Å, seguidamente se añadieron por medio de una jeringuilla al matraz seguido de t-butóxido de potasio en polvo (0,38 gramos) y borohidruro de sodio (0,12 gramos). La mezcla de reacción se calentó a 45°C durante 16 h. La reacción se neutralizó con una solución de ácido cítrico en agua y seguidamente se lavó tres veces con agua. La capa orgánica se secó sobre sulfato de magnesio y el acetato de etilo en exceso se separó en un evaporador rotatorio.

El producto interesterificado mostró un color Pt-Co de 88, en comparación con el color Pt-Co del producto de alimentación de ESO de partida de 104.

Ejemplo comparativo 2

Se reprodujo el ejemplo 4 con la excepción de que el borohidruro de sodio no fue añadido a la reacción. El Pt-Co del producto interesterificado fue de 180, más del doble que el índice de color Pt-Co para el ejemplo 4.

Ejemplo comparativo 3

Se siguió el mismo procedimiento que en el ejemplo 4 y el ejemplo comparativo 2, con la excepción de que no se añadió borohidruro de sodio o t-butanol y la reacción se mantuvo a reflujo durante el período de reacción. El color Pt-Co del producto interesterificado fue elevado a 480, en comparación con el producto de alimentación de ESO de partida a 104.

Ejemplos 5 y 6

Para los ejemplos 5 y 6 se prepararon composiciones de PVC plastificadas a partir del EMS del método de la técnica anterior del ejemplo comparativo 1, y a partir de soyatos de metilo epoxidados de color reducido preparados en los ejemplos 1 y 2, respectivamente. La composición de PVC "testigo" correspondiente al EMS del método de la técnica anterior y las composiciones de PVC para los ejemplos 5 y 6 estaban comprendidas cada una por 100 partes en peso de resina de dispersión de PVC de homopolímero Geon® 121 AR de la empresa PolyOne, Inc., Avon Lake, OH, con 70 partes en peso del plastificante de EMS en cuestión y dos partes en peso de estabilizador de Ba/Zn Therm-Chek® LOHF 120 (Ferro, inc. Cleveland OH). Los sólidos en polvo pesados se introdujeron en un recipiente de mezcla de 3,78 litros. Estos materiales se combinaron con agitación a la velocidad más baja de un mezclador de paletas Hobart de tres velocidades, añadiendo lentamente los componentes líquidos a los componentes sólidos. El contenido se mezcló durante aproximadamente 30 minutos y la mezcla se sometió a vacío (como en un desecador grande) para reducir el aire atrapado.

Se llevaron a cabo varios ensayos sobre las composiciones de PVC, según los siguientes protocolos:

Viscosidad de la pasta - La viscosidad de la pasta de una muestra de plastisol describe el comportamiento de 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 rendimiento en procesos de vertido, extensión, moldeo e inmersión. El ensayo de viscosidad de la pasta (ensayo de viscosidad Brookfield) se llevó a cabo sustancialmente según el procedimiento D1824 de la ASTM usando un viscosímetro Brookfield RVFD. Se hicieron mediciones a temperatura ambiente a 2 revoluciones por minuto (RPM) y 20 RPM. Se desea una viscosidad de la pasta inicial baja para facilitar el manejo, preferentemente con un aumento tan pequeño como sea posible a lo largo del tiempo, de forma que las mediciones de la viscosidad de la pasta se repitieron en varias ocasiones durante un período de 28 días para determinar la estabilidad de la viscosidad de la pasta de las muestras de plastisoles.

Liberación de aire - El ensayo de liberación de aire se lleva a cabo para determinar la velocidad relativa de liberación del aire atrapado de un plastisol. Se vierte plastisol líquido en una taza de polipropileno de 0,12 l o equivalente y el plastisol se agita vigorosamente con una espátula durante un minuto. A medida que el aire atrapado surge en la superficie, se observa y se registra la velocidad a la que las burbujas estallan. Se asigna una valoración relativa de "excelente" a "escasas" mediante una comparación con formulaciones de referencia. Se obtiene una liberación de aire "excelente" (5 minutos) con una formulación de referencia que comprende 100 partes de resina Geon® 121 AR, 67 partes de ftalato de diisobutileno (DINP), 3 partes de aceite de soja epoxidado (ESO) y 2 partes de estabilizador Therm-Chek® LOHF 120. Se obtiene una liberación de aire "escasa" (más de 60 minutos) con una formulación de referencia que comprende 100 partes de resina Geon® 121 AR, 67 partes de butil- ftalato de bencilo (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 según la norma ASTM D2240 usando un dispositivo Shore Durometer Gage para determinar los valores de la dureza de los plastisoles. La dureza es una medida de la eficacia del plastificante. A niveles iguales de incorporación de dos plastificantes diferentes en plastisoles por lo demás idénticos, el plastificante que produce el plastisol más blando es un plastificante más eficaz.

Estabilidad frente al calor - Se usa el ensayo de estabilidad frente al calor Metrastat para medir la estabilidad térmica de una película de plastisol a temperaturas elevadas. Se preparan láminas fundidas de plastisoles y se exponen a temperaturas elevadas durante períodos de tiempo variables a lo largo de la longitud de las tiras. Un plastisol excelente no se decolora ni se chamusca y mantiene la flexibilidad después del ensayo. Las láminas fundidas de plastisol se preparan "extendiendo" plastisol en una superficie estable con el calor (sustrato de liberación) usando una barra de extensión de 0,05 cm; el sustrato de liberación debe ser capaz de resistir al menos 200°C durante 5 minutos. Las láminas fundidas ("extendidas") se funden durante 3 minutos en una estufa a 200°C. Las láminas fundidas se dejan enfriar a temperatura ambiente durante un mínimo de 15 minutos antes de retirarlas del sustrato de liberación. Se cortan tiras de muestras que miden 25 cm por 2,5 cm a partir de las láminas fundidas. Una estufa Metrastat® Se precalienta a 191°C y las tiras de muestras se colocan sobre la bandeja en desplazamiento de la estufa Metrastat®. Se comienza un ciclo de exposición de 1 hora. A medida que la bandeja se desplaza, las tiras de muestra son expuestas a la temperatura de la estufa durante un gradiente de tiempo de 0-60 minutos. Cuando se completa el ciclo, las tiras de muestra se dejan enfriar durante 1 hora y se disponen sobre un papel de exposición que muestra el tiempo en que las muestras fueron expuestas al calor elevado.

Gelificación - El ensayo de curva de gel y temperatura de gelificación se lleva a cabo para determinar la viscosidad de plastisoles bajo una temperatura creciente con un reómetro CarriMed® CSL-2 500. La temperatura de gelificación indica la energía de solvatación del plastificante; unas temperaturas de gelificación inferiores indican una mayor energía de solvatación y son preferidas para conveniencia en aplicaciones como serigrafiado, revestimiento por inmersión y preparación de compuestos de caucho blandos porque se necesita menos calor para mantener una viscosidad baja de los plastisoles. La viscosidad se representa gráficamente como una función de la temperatura y un análisis del gráfico indica una temperatura de gelificación aproximada. Se une un husillo liso de 4 centímetros al rotor del reómetro y se lleva a cabo la rutina de calibración para calibrar la separación entre la placa Peltier del

reómetro y el husillo. Se programa un aumento en la temperatura de 20°C a 100° C a una velocidad de 0,1° C por segundo con una velocidad de cizallamiento constante de 5 por segundo en el programa del reómetro. Se introduce una muestra de 2 gramos de plastisol en la placa Peltier y se inicia el programa. A la conclusión de la elevación de temperatura, los resultados se expresan gráficamente como producción de viscosidad frente a temperatura en un gráfico semilogarítmico para producir una curva de gel. Seguidamente, se trazan a mano líneas asintóticamente a las dos secciones de la curva de gel, extendiéndolas hacia el eje X hasta que interseccionan. Seguidamente se hace una aproximación de la temperatura de gelificación anotando la temperatura correspondiente a la intersección de las líneas trazadas a mano.

- 5
- 10 Pérdida por calor - El ensayo de pérdida por calor se aplica a plastisoles fundidos para determinar el porcentaje de pérdida de peso durante el envejecimiento por calor. Es deseable una baja pérdida por calor, ya que el plastificante volatilizado puede contaminar las superficies cercanas, como interiores de parabrisas en coches nuevos. Las láminas fundidas de plastisol se preparan sustancialmente como en el ensayo de estabilidad frente al calor. Se perforan muestras cuadradas (5,0 cm por 5,0 cm) o se cortan y se pesan hasta +/- 0,0001 g. Las muestras se incuban en una estufa a 82°C durante 7 y/o 14 días y se enfrían durante 30 minutos antes de volver a pesar. La pérdida por calor se expresa como porcentaje del peso original de la muestra.

- 15 Volatilidad del plastificante - El ensayo de volatilidad del plastificante se usa para determinar la volatilidad relativa del plastificante que puede afectar al tratamiento de plastisol. Se desea una volatilidad del plastificante inferior, especialmente para plastisoles compuestos (extruidos). Se pesa exactamente una muestra de 1 gramo de plastificante (+/-, 0,0001 g) y se incuba en una estufa durante 3 minutos a 204°C (400° F). Se determina la pérdida de peso y el porcentaje de pérdida de peso se expresa como volatilidad del plastificante.

- 20 Ensayo de exudación - Se preparan discos de plastisol fundidos en platos de pesada de aluminio usando desde 15 +/- 0,5 gramos de plastisol líquido. Se preparan tres discos por muestra de plastisol. Los plastisoles se funden durante diez minutos en una estufa precalentada a 204,4° C (400° F). Los discos se enfrían rápidamente en agua y se retiran de los platos de aluminio. Para determinar la exudación, se incuba un apilamiento de dos discos de plastisol fundidos en una estufa a 82,2° C (180° F) durante al menos 4 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 aprecia la presencia visible de exudación y la cantidad exudada se determina mediante inspección visual. Los valores de la exudación se asignan según caigan dentro de una de las siguientes gamas: residual-ligera-moderada-elevada.

- 25
- 30 Algunos resultados de los diversos ensayos se recogen a continuación en la Tabla 1. Los índices de color Hazen Pt-Co determinados para plastificantes de color reducido de la técnica anterior y de la invención en el ejemplo comparativo 1 y los ejemplos 1 y 2 se reproducen en la tabla 1, para permitir una comparación de otras características de rendimiento en plastisoles de PVC que incorporan los ejemplos de colores reducidos de la técnica anterior y los dos de la invención (Ejemplo 5 y 6) que tienen grados ligeramente diferentes de reducción del color.

35 Tabla 1

	Ej. Comp. 1	Ej. 1/ Ej. 5	Ej. 2/ EJ. 6
Color (Pt-Co)	103	57	43
Liberación de Aire	buena	Buena	Buena
Dureza (Shore A)	70	70	70
Pérdida por calor a 180° F (%)			
7 días	10,0%	10,1%	15,2%
Pérdida por calor a 180° F (%) , 14 días	14,1%	13,8%	18,7%
Volatilidad del plastificante (%) pérdida) (3 min a 400 °F)	13,1%	14,0%	9,2%
Viscosidad Brookfield RV			

ES 2 784 130 T3

Husillo	3	3	3
Inicial a 20 rpm, cps	1.010	1.495	1.015
Inicial a 2 rpm, cps	1.250	2.700	1.200
husillo	3	3	3
1 día a 20 rpm, cps	2.375	2.325	2.275
1 día a 2 rpm, cps	3.150	3.600	3.100
Viscosidad Brookfield RV			
Husillo	4	4	4
3 días a 20 rpm, cps	4.020	4.140	4.160
3 días a 2 rpm, cps	6.300	6.250	6.200
husillo	4	4	4
7 días a 20 rpm, cps	8.080	8.800	7.870
7 días a 2 rpm, cps	14.900	15.600	13.600
Husillo	5	5	5
14 días a 20 rpm, cps	16.260	15.560	15.560
14 días a 2 rpm, cps	34.400	31.000	31.000
Husillo	6	6	6
21 días a 20 rpm, cps	25.900	25.850	25.450
21 días a 2 rpm, cps	63.000	63.000	54.000
Husillo	6	6	6
28 días a 20 rpm, cps	44.600	41.050	41.550
28 días a 2 rpm, cps	115.500	95.000	104.500
180 °F = 82,2 °C 400 °F = 204,4 °C 1 cps = 1 mPa·s			

Ejemplo 7

5 En un matraz de fondo redondeado de 5 litros ajustado con un sistema de calentamiento y controlador se colocaron 1500 gramos de aceite de soja epoxidado PlasChek 775® (Ferro Corporation, Cleveland, OH) junto con un exceso en moles (1800 gramos de metanol anhidro. Se mezclaron previamente metanol adicional (200 gramos), borohidruro de sodio (2 g) y metóxido de sodio al 30% en solución de metanol (20 gramos) y seguidamente se añadieron al matraz. Se hizo burbujear nitrógeno a través de la mezcla con agitación mientras se comenzó el calentamiento hasta 40 ° Celsius. Seguidamente se interrumpió el flujo de nitrógeno. Después de tres horas bajo la capa de nitrógeno a 40-45 grados Celsius con verificaciones periódicas del progreso de la reacción por medio de RMN, la reacción se completó y la mezcla de productos se enfrió ligeramente hasta aproximadamente 35 grados Celsius y seguidamente se neutralizó con 40 gramos de ácido cítrico al 50% en agua. Una serie de lavados con agua desionizada en un embudo de separación separó las sales de la mezcla de productos. La mezcla de productos se secó sobre polvo de sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se retiraron los componentes volátiles residuales usando un evaporador rotatorio. El EMS preparado de esta forma mostró un color Hazen Pt-Co de 41 al ser ensayado según la norma

10
 15 ASTM D1209.

Ejemplo 8

El ejemplo 8 se llevó a cabo esencialmente de la misma manera que el ejemplo 7, usando 4000 gramos de ESO, 4300 gramos de metanol anhidro y una mezcla previa de 200 gramos de metanol, 53 gramos de metóxido de sodio al 30% en metanol y 5,3 gramos de borohidruro de sodio combinados en un matraz de fondo redondeado más

grande de 12 litros. Tras completarse la reacción, con lavado y secado como en el ejemplo 7, el EMS mostró un color Pt-Co de aproximadamente 45.

Ejemplo 9

5 Se reprodujo el ejemplo 8 en el mismo aparato, usando los mismos materiales y procedimientos. El producto final de EMS tenía un color Pt-Co de 44 al ser ensayado.

10 Como se puede observar a partir del ejemplo 5 y 6 especialmente, a pesar de una reducción sustancial en el color de P-Co de los plastificantes usados en las diversas composiciones de plastisol de PVC, las propiedades recogidas en la Tabla 1 de los propios plastisoles de PVC que se prepararon a partir de los plastificantes de color reducido de la técnica anterior y de la invención son bastante comparables. Los resultados no mostrados en la Tabla 1 para la estabilidad frente al calor Metrastat, gelificación/temperatura de gelificación y exudación se encontró análogamente que eran muy comparables.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar a) un éster de ácido graso epoxidado de color reducido a partir de una grasa o aceite natural epoxidado o b) un éster de ácido graso epoxidado de color reducido o mezcla de ésteres a partir de una grasa o aceite natural epoxidado, en el cual
- 5 a) comprende las etapas de:
- combinar un alcohol, una grasa o aceite natural epoxidado y borohidruro con un catalizador de transesterificación, bajo condiciones que sean eficaces para hacer reaccionar el alcohol y la grasa o aceite natural epoxidado para formar un éster de ácido graso epoxidado que exhibe un color Pt-Co reducido en comparación con el éster de ácido graso epoxidado que resultaría de hacer reaccionar el alcohol y la grasa o aceite natural epoxidado en presencia del
- 10 catalizador y bajo las mismas condiciones pero sin usar el borohidruro, en el cual
- (i) el borohidruro está presente en una mezcla de reacción en una cantidad entre 0,0001 y 1,0 por ciento en peso del total
- (ii) los materiales de partida combinados se calientan a una temperatura de 40° C a 70° C bajo un vacío ligero en una atmósfera inerte, y
- 15 (iii) el catalizador es un catalizador alcalino; y en el cual
- b) comprende las etapas de:
- combinar una grasa o aceite natural epoxidado, un segundo éster y borohidruro con un catalizador de interesterificación, bajo condiciones que sean eficaces para hacer reaccionar el segundo éster y la grasa o aceite natural epoxidado para formar un éster de ácido graso epoxidado o mezcla de ésteres que exhibe un color Pt-Co
- 20 reducido en comparación con el éster de ácido graso epoxidado o mezcla de ésteres que resultarían de hacer reaccionar el segundo éster y la grasa o aceite natural epoxidado en presencia del catalizador y bajo las mismas condiciones pero sin usar el borohidruro, en el cual
- (i) el borohidruro está presente en la mezcla de reacción a una cantidad entre 0,0001 y 1,0% en peso del total;
- (ii) los materiales de partida combinados se calientan a una temperatura de 40° C a 70° C bajo un vacío ligero en
- 25 una atmósfera inerte; y
- (iii) el catalizador es un catalizador alcalino.
2. Un proceso según la reivindicación 1, en el que el borohidruro ha sido pretratado mediante una combinación con diglima antes de ponerse en contacto íntimo con el catalizador.
3. Un proceso según la reivindicación 1, en el que el borohidruro está en una cantidad entre 0,001 por ciento y 0,1
- 30 por ciento del total.
4. El proceso según la reivindicación 1, en el que el borohidruro es incluido en la mezcla de reacción con la grasa o aceite natural epoxidado antes de la introducción del catalizador.
5. Un proceso según la reivindicación 1, en el que el borohidruro es incluido en la mezcla de reacción de forma simultánea con el catalizador.
- 35 6. Un proceso según la reivindicación 1, en el que el color Pt-Co del éster de ácido graso epoxidado de color reducido o mezcla de ésteres es de no más de 80 por ciento del color Pt-Co del material de éster que se produciría bajo las mismas condiciones y usando el mismo catalizador pero sin usar el borohidruro.
7. Un proceso según la reivindicación 6, en el que el color Pt-Co del producto con borohidruro es de no más de 65 por ciento del color Pt-Co que se produciría en ausencia de borohidruro.
- 40 8. Un proceso según la reivindicación 6, en el que el color Pt-Co del producto con borohidruro es de no más de 50 por ciento del color Pt-Co que se produciría en ausencia del borohidruro.
9. Un proceso según la reivindicación 1, en el que es éster de ácido graso epoxidado tiene un color Hazen Pt-Co de 90 o menos según se determina mediante la norma ASTM D1209.

10. Un proceso según la reivindicación 9, en el que es éster de ácido graso epoxidado tiene un color Hazen Pt-Co de 50 o menos según se determina mediante la norma ASTM D1209.

11. Un proceso según la reivindicación 1, alternativa (b), en el que el borohidruro ha sido tratado mediante combinación con diglima antes de ponerse en contacto íntimo con el catalizador, o en el que la mezcla de reacción incluye un alcohol no nucleofílico, o en el que se cumplen ambas condiciones.

5