

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

PCT

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
INVENTARIO

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

11-95599
SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 11-095599-00000-0000
Fecha: 2011-07-29 14:23:53 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Trb. 11 PATENTEIYII Evt: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 94

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TÍTULO _____
PREPARACION DE ESTERES Y POLIOLES POR ESCISION OXIDATIVA
INICIAL DE ACIDOS GRASOS, SEGUIDA POR REACCIONES DE
ESTERIFICACION

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE _____
BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE

DOMICILIO _____
COLUMBUS, OHIO, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74. APODERADO _____
LUZ CLEMENCIA DE PAEZ
C.C. 35.456.344 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D.C., _____

92.6
31-07-2017



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-095599-00000-0000

Fecha: 2011-07-29 14:23:53 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 94

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE

PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

1

☒ Patente de Invención.
☒ Capítulo I.

☐ Patente de Modelo de Utilidad.
☐ Capítulo II.

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: **BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE**
Sociedad constituida y existente bajo las leyes del Estado de Ohio, Estados Unidos de América.

Dirección: 505 King Avenue,
Columbus,
Ohio 43201-2693
Estados Unidos de América

Domicilio: Columbus,
Ohio,
Estados Unidos de América

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual _____

Número _____

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: **LUZ CLEMENCIA DE PAEZ**
Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35
Teléfono: 347 36 11
Fax: 211 86 50
E-mail: clientes@cavelier.com
Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual _____

Número 35.456.344 T.P 23.555

4

INVENTOR (ES)
(72)

1. Herman Paul BENECKE

920 Lansmere Lane,
Columbus,
Ohio 43220,
Estados Unidos de América

2. Daniel B. GARBARK

656 Cedar Run Drive,
Blacklick,
Ohio 43004,
Estados Unidos de América

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US2009/069932 Fecha: 31 de diciembre de 2009
Publicación Internacional No. WO 2010/078505 A8 Fecha: 08 de julio de 2010

6

Título (54)

PREPARACIÓN DE ÉSTERES Y POLIOLES POR ESCISIÓN OXIDATIVA INICIAL DE ÁCIDOS GRASOS, SEGUIDA POR REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN

7

Clasificación Internacional (51)

C07C 067/003

8

Prioridad

SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

US

31 de diciembre de 2008

61/141,879

9

Comprobante de pago No.: 11-0071569 Fecha: 25 de julio de 2011
Comprobante de pago No.: 11-0071592 Fecha: 25 de julio de 2011
Comprobante de pago No.: 11-0071593 Fecha: 25 de julio de 2011
Comprobante de pago No.: 11-0071603 Fecha: 25 de julio de 2011

2

10

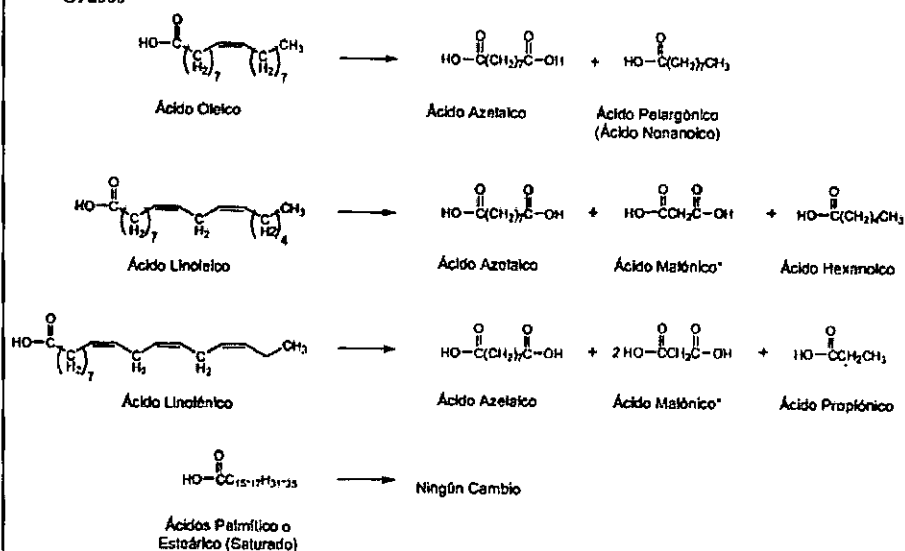
Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 571.000.00.
- ☒ Comprobante de pago por 10 reivindicaciones adicionales después de la décima reivindicación por \$270.000.00.
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poder de la sociedad .
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☐ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia de la carátula de la Publicación Internacional WO 2010/078505 A8.
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☒ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA

Figura 12. Ácidos de Oxidación Específicos Formados por Escisión Oxidativa de Ácidos Grasos



* El ácido malónico se descarboxilará para formar ácido acético y dióxido de carbono si las temperaturas de reacción exceden aproximadamente 80°C

12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:

LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

FIRMA :

Veronica Gomez

C.C. 35.456.344 de Usaquén T.P. 23.555

SCT

4

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2010/078505 A8

Descripción:

Páginas 56 en español

Reivindicaciones: Número (s) 20

Figuras: Número (s) 18

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210.** Informe de Búsqueda Internacional.

3. ☒ Extracto de publicación.

**NO SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA FASE
INTERNACIONAL**

CORRECTED VERSION

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
8 July 2010 (08.07.2010)

(10) International Publication Number
WO 2010/078505 A8

- (51) International Patent Classification:
C07C 67/03 (2006.01) C11C 3/00 (2006.01)
C07C 67/333 (2006.01) C11C 3/02 (2006.01)
- (21) International Application Number:
PCT/US2009/069932
- (22) International Filing Date:
31 December 2009 (31.12.2009)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
61/141,879 31 December 2008 (31.12.2008) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): **BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE** [US/US]; 505 King Avenue, Columbus, OH 43201-2693 (US).
- (72) Inventors; and
- (75) Inventors/Applicants (for US only): **BENECKE, Herman, Paul** [US/US]; 920 Lansmere Lane, Columbus, OH 43220 (US). **GARBARK, Daniel, B.** [US/US]; 656 Cedar Run Drive, Blacklick, OH 43004 (US).
- (74) Agents: **PRIOR, Patricia, A.** et al.; Dinsmore & Shohl LLP, One South Main Street, Suite 1300, Fifth Third Center, Dayton, OH 45402-2023 (US).

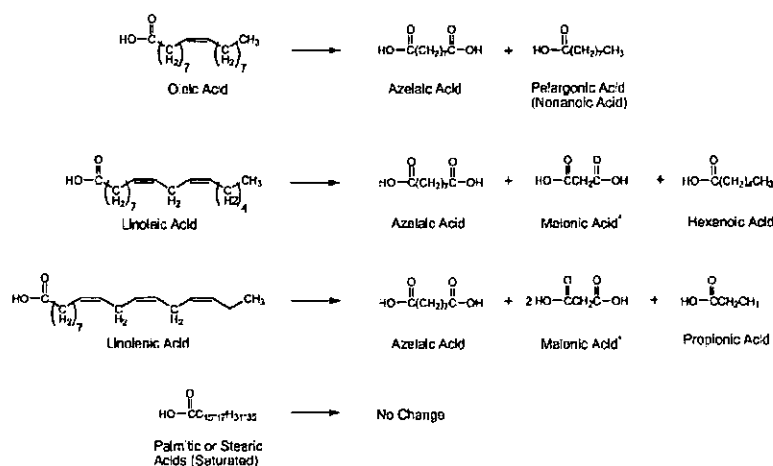
- (81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- Declarations under Rule 4.17:
- as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii))
 - as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii))

[Continued on next page]

(54) Title: PREPARATION OF ESTERS AND POLYOLS BY INITIAL OXIDATIVE CLEAVAGE OF FATTY ACIDS FOLLOWED BY ESTERIFICATION REACTIONS

Figure 12. Specific Oxidation Acids Formed by Oxidative Cleavage of Fatty Acids



* Malonic acid will decarboxylate to form acetic acid and carbon dioxide if reaction temperatures exceed about 90C.

(57) Abstract: Methods to convert unsaturated fatty acids derived from biobased oils to highly functionalized esters, ester polyols, amides, and amide polyols. The products can be used to make polyurethane and polyester films and foams.

7

**PREPARACIÓN DE ÉSTERES Y POLIOLES POR ESCISIÓN OXIDATIVA
INICIAL DE ÁCIDOS GRASOS, SEGUIDA POR REACCIONES DE
ESTERIFICACIÓN**

Esta solicitud se relaciona con la Solicitud de los Estados Unidos Serial No. 11/912,546, presentada el 25 de octubre de 2007, que constituye una entrada en la fase nacional de US 2006/016022, presentada el 26 de abril de 2006, titulada *Methods For Production Of Polyols From Oils And Their Use In The Production Of Polyesters And Polyurethanes*; la Solicitud Provisional de los Estados Unidos Serial No. 61/141,694, presentada en la misma fecha, titulada *Pre-Esterification Of Primary Polyols To Improve Solubility In Solvents Used In Polyol Process* (Attorney Docket No. BAT 0142 MA); Solicitud Provisional de los Estados Unidos Serial No. 61/141,882, presentada en la misma fecha, titulada *Use Of Fatty Acids As Feed Material In Polyol Process* (Attorney Docket No. BAT 0143 MA); y Solicitud Provisional de los Estados Unidos Serial No. 61/141,865, presentada en la misma fecha, titulada *Solvent-Less Preparation Of Polyols By Ozonolysis* (Attorney Docket No. BAT 0144 MA) cada una de las cuales se incorpora en esta especificación por referencia.

Los polioles son muy útiles para la producción de revestimientos y espumas a base de poliuretano, así como aplicaciones de poliéster. El aceite de soya, que se compone principalmente de ácidos grasos insaturados, es un precursor potencial para la producción de polioles agregando funcionalidad hidroxilo a sus numerosos enlaces dobles. Es deseable que esta funcionalidad hidroxilo sea primaria en lugar de secundaria para obtener una reactividad poliol mejorada en la preparación de poliuretanos y poliésteres a partir de isocianatos y ácidos carboxílicos, anhídridos, y cloruros de ácido o ésteres, respectivamente. Una desventaja del aceite de soya que necesita una solución viable es el hecho de que alrededor de 16 por ciento de sus ácidos grasos son saturados y, por consiguiente, no susceptibles de hidroxilación.

Un tipo de modificación del aceite de soya descrito en la literatura utiliza hidroformilación para agregar hidrógeno y grupos formilo a través de sus enlaces dobles, seguida por la reducción de estos grupos formilo a grupos hidroximetilo. Dado que este método produce grupos hidroxilo primarios, las desventajas incluyen el hecho de que se necesitan costosos catalizadores de metal de transición en ambos pasos y tan sólo se introduce un grupo hidroxilo por cada enlace doble original. La monohidroxilación del aceite de soya mediante epoxidación seguida por hidrogenación o hidratación directa de enlaces dobles (acompañada normalmente de hidrólisis de triglicéridos indeseados) resulta en la generación de un grupo hidroxilo secundario por cada enlace doble original. La adición de dos grupos hidroxilo a través de los enlaces dobles del aceite de soya (dihidroxilación) requiere catálisis de metal de transición o uso estequiométrico de reactivos costosos tales como permanganato, generando al mismo tiempo grupos hidroxilo secundarios en lugar de primarios.

La literatura divulga la ozonólisis a baja temperatura de alquenos con alcoholes simples y catalizador trifluoruro de boro, seguida por reflujo para producir ésteres. Véase J. Neumeister, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 17, p. 939, (1978) y J.L. Sebedio, et al., *Chemistry and Physics of Lipids*, Vol. 35, p. 21 (1984). Un probable mecanismo para la ozonólisis a baja temperatura discutida más arriba se muestra en Figura 1. Estos autores han demostrado que se genera un moloazónido a temperaturas relativamente bajas en la presencia de un alcohol y un ácido de Bronsted o Lewis y que el aldehído puede capturarse por conversión en su acetal, y el óxido de carbonilo puede capturarse mediante conversión en un alcoxi hidroperóxido. En la presencia de ozono el acetal aldehído se convierte en el correspondiente hidrotrióxido a temperaturas relativamente bajas. Si la temperatura de reacción se aumenta entonces a temperatura general de reflujo, el hidrotrióxido se fragmenta para formar un éster por la pérdida de oxígeno y un equivalente del alcohol original. A temperaturas elevadas, y en la presencia de un

9

ácido tal como trifluoruro de boro, el alcoxi hidroperóxido eliminará agua para formar también un éster con rendimientos esencialmente cuantitativos. Este proceso general convierte cada carbono olefínico en el carbono carbonilo de un grupo éster, de manera que se producen dos grupos éster de cada enlace doble.

Se describe un método para producir un poliol de éster. El método incluye escindir oxidativamente un ácido graso insaturado derivado de un bioaceite, de manera que sustancialmente todos los enlaces dobles carbono se conviertan en grupos de ácido carboxílico; y esterificar el ácido carboxílico con un poliol primario para formar un poliol secundario o con un monoalcohol para formar un éster alquílico de ácido carboxílico. El poliol secundario o éster alquílico de ácido carboxílico puede amidificarse o transesterificarse opcionalmente.

Figura 1 es una representación esquemática que ilustra las reacciones involucradas en la ozonólisis de dos fases de un enlace doble generalizado en la presencia de un alcohol y el catalizador trifluoruro de boro.

Figura 2 es una representación esquemática que ilustra las reacciones involucradas en la ozonólisis de dos fases de un enlace doble generalizado en la presencia de un poliol y el catalizador trifluoruro de boro.

Figura 3 es una representación esquemática que ilustra los pasos y los productos específicos involucrados en convertir una molécula ideal de aceite de soya mediante ozonólisis y transesterificación de triglicéridos en la presencia de glicerina y trifluoruro de boro en un alcohol de éster con las proporciones relativas de los ácidos grasos individuales indicadas. Se muestran los procesos y productos primarios de cada ácido graso.

Figura 4 es una representación esquemática que ilustra los pasos

involucrados en convertir una molécula ideal de aceite de soya mediante ozonólisis y transesterificación de triglicéridos en la presencia de metanol y trifluoruro de boro en ésteres metílicos escindidos como intermedios. Se indican los procesos e intermedios primarios de cada ácido graso.

Figura 5 es una representación esquemática que ilustra los procesos y productos de amidificación comenzando con los ésteres metílicos intermedios escindidos (luego de la ozonólisis inicial y la transesterificación de triglicéridos) y luego haciéndolos reaccionar con la dietanolamina para producir el producto final alcohol de amida.

Figura 6 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra un método para preparar alcoholes de éster de aceites vegetales mediante preparación inicial de ésteres alquílicos, seguida por transesterificación con glicerina o cualquier poliol.

Figura 7 es una representación esquemática que ilustra la amidificación de ácidos grasos de triglicéridos en la cadena principal del triglicérido para generar alcoholes de amida de ácidos grasos.

Figura 8 es una representación esquemática que ilustra la transesterificación de los ácidos grasos en la cadena principal del triglicérido para generar alcoholes de éster de ácidos grasos.

Figura 9 muestra los principales componentes azelaicos (C₉) en polioles de éster de aceite de soya y polioles mixtos.

Figura 10 muestra ejemplos de varios polioles de amida azelaica y polioles de amida híbrida que pueden elaborarse usando los métodos de la presente invención.

Figura 11 muestra ejemplos de varios polioles de amida híbrida y éster de aceite de soya que pueden elaborarse usando los métodos de la presente invención.

Fig. 12 es una representación esquemática que ilustra los ácidos de oxidación formados por la escisión oxidativa de varios ácidos grasos.

Fig. 13 es una representación esquemática que ilustra los pasos y productos específicos involucrados en convertir componentes de ácido de soya por escisión oxidativa para formar ácidos de oxidación, seguida por esterificación en la presencia de glicerina con relaciones de hidroxilo/carboxilo relativamente altas.

Fig. 14 es una representación esquemática que ilustra los pasos y productos específicos formados de la esterificación de ácidos de oxidación derivados de ácidos grasos con glicerina bajo relaciones de hidroxilo/carboxilo relativamente bajas, mostrando taponamiento con ácidos monofuncionales y reticulación que incluye glicerina.

Figs. 15A-B son representaciones esquemáticas que ilustran la escisión oxidativa de ácidos grasos para formar ácidos de oxidación, seguida por esterificación con metanol seguida por transesterificación con glicerina bajo relaciones de glicerina/carboxilo relativamente altas.

Fig. 16 es una representación esquemática que ilustra la escisión oxidativa de ésteres metílicos de ácidos grasos, seguida por esterificación con metanol y transesterificación con glicerina bajo relaciones de hidroxilo/carboxilo altas y bajas.

Fig. 17 es una representación esquemática que ilustra la escisión oxidativa de componentes típicos de ácidos grasos para formar ácidos de oxidación, seguida por esterificación con metanol, seguidas por amidificación con

12

dietanolamina.

Fig. 18 es una representación esquemática que ilustra la amidificación inicial de aceite de soya o ácidos grasos con dietanolamina, seguida por escisión oxidativa y esterificación con glicerina bajo relaciones de hidroxilo/carboxilo bajas.

En sentido amplio, se describen métodos para la ozonólisis y transesterificación de bioaceites, derivados de aceite, o aceites modificados para generar ésteres altamente funcionalizados, alcoholes de éster, amidas, y alcoholes de amida. Por bioaceites, damos a entender aceites vegetales o grasas animales que tienen por lo menos una cadena principal triglicérido, en donde por lo menos un ácido graso tiene por lo menos un enlace doble. Por derivados de bioaceites, damos a entender derivados de bioaceites, tales como aceite de soya hidroformilado, aceite de soya epoxidado hidrogenado, y similares, en donde la derivación del ácido graso ocurre a lo largo de la cadena principal del ácido graso. Por bioaceites modificados, damos a entender bioaceites que se han modificado mediante transesterificación o amidificación de los ácidos grasos en la cadena principal triglicérido.

Un amplio método para producir un éster incluye hacer reaccionar un bioaceite, derivado de aceite, o aceite modificado con ozono y alcohol a una temperatura entre alrededor de -80°C a alrededor de 80°C para producir productos intermedios; y hacer refluir los productos intermedios o hacerlos reaccionar posteriormente a una temperatura menor que la de reflujo; en donde se producen ésteres de los productos intermedios en sitios de enlaces dobles, y sustancialmente la totalidad de los ácidos grasos se transesterifican a ésteres en los sitios del glicérido. Si se desea, los ésteres pueden amidificarse opcionalmente.

Otro método amplio para producir amidas incluye amidificar un bioaceite, o un derivado de aceite, de manera que sustancialmente la totalidad de los ácidos grasos se amidifiquen en los sitios del glicérido; hacer reaccionar el bioaceite amidificado, o derivado de aceite con ozono y alcohol a una temperatura entre alrededor de -80°C a alrededor de 80°C para producir productos intermedios; hacer refluir los productos intermedios o hacerlos reaccionar posteriormente a temperatura más baja que la de reflujo, en donde se producen ésteres de los productos intermedios en sitios de enlace doble para producir un éster híbrido/amida.

La ozonólisis de olefinas se realiza normalmente a temperaturas moderadas a elevadas, con lo cual el molozónido inicialmente formado se rearregla en el ozónido el cual se convierte luego en una variedad de productos. Sin querer entrar en limitaciones teóricas, se cree actualmente que el mecanismo de este rearreglo involucra la disociación en un aldehído y un óxido inestable de carbonilo que se recombinan para formar el ozónido. La divulgación en esta especificación posibilita la ozonólisis a baja temperatura de ácidos grasos, que produce un producto alcohol de éster sin algún ozónido, o sustancialmente sin ozónido, como se muestra en Figura 2. Se ha descubierto que si se utiliza un poliol, tal como glicerina en este proceso, principalmente un grupo hidroxilo se usará para generar la funcionalidad éster, y los grupos alcohol restantes quedarán colgantes en generar glicéridos de éster. Por "poliol primario" damos a entender un poliol que tiene dos o más grupos hidroxilo, los cuales pueden usarse como un reactivo en varios procesos. Por ejemplo, el poliol primario puede usarse como un reactivo en un proceso de ozonólisis que utiliza por lo menos uno de sus grupos hidroxilo en formar enlaces éster a componentes de ácidos grasos en generar el poliol secundario, o como un reactivo en un proceso de esterificación de un ácido de oxidación.

Un método básico involucra la ozonólisis y transesterificación combinadas

de un bioaceite, derivado de aceite, o aceite modificado para producir ésteres. Como se muestra en Figura 1, si se emplea un monoalcohol, el proceso produce un éster. Como se muestra en Figura 2, si se usa un poliol, se elabora un alcohol de éster.

Normalmente el proceso incluye el uso de un catalizador de ozonólisis. El catalizador de ozonólisis es por lo general un ácido de Lewis o un ácido de Bronsted. Catalizadores apropiados incluyen, pero no se limitan a, trifluoruro de boro, tricloruro de boro, tribromuro de boro, haluros de estaño (tales como cloruros de estaño), haluros de aluminio (tales como cloruros de aluminio), zeolita (ácido sólido), mallas moleculares (ácido sólido), ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido acético, e hidroácidos (tales como ácido clorhídrico). El catalizador de ozonólisis puede ser un catalizador ácido ligado a resina, tal como ácido propilsulfónico SiliaBond, o Amberlite® IR-120 (resinas macrorreticulares o macroporosas o sílice enlazado covalentemente a grupos ácido sulfónico o ácido carboxílico). Una ventaja de un catalizador ácido sólido o ácido ligado a resina es que puede eliminarse de la mezcla de reacción por simple filtración.

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

El proceso puede tener lugar en la presencia de un disolvente, si se desea. Disolventes apropiados incluyen, pero no se limitan a, disolventes éster, disolventes cetona, disolventes clorados, disolventes amida, o combinaciones de los anteriores. Ejemplos de disolventes apropiados incluyen, pero no se limitan a, acetato de etilo, acetona, metil etil cetona, cloroformo, cloruro de metileno, y N-metilpirrolidinona.

Cuando el alcohol es un poliol primario, se produce un alcohol de éster.

15

Polioles apropiados incluyen, pero no se limitan a, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, o propilenglicol, alditos tales como sorbitol, aldosas tales como glucosa, cetosas tales como fructosa, cetosas reducidas, y disacáridos tales como sacarosa.

Cuando el alcohol es un monoalcohol, el proceso puede avanzar demasiado lentamente para ser práctico en un proceso comercial y el tiempo de reacción extendido puede llevar a una oxidación indeseada del monoalcohol por ozono. Por lo tanto, puede ser deseable incluir un oxidante. Oxidantes apropiados incluyen, pero no se limitan a, peróxido de hidrógeno, Oxone® (peroximonosulfato de potasio), ácido de Caro, o combinaciones de los anteriores.

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

Opcionalmente, los ésteres producidos por el proceso pueden amidificarse para formar amidas. Un método de amidificar los ésteres para formar amidas es hacer reaccionar un alcohol de amina con los ésteres para formar las amidas. El proceso de amidificar puede incluir calentar la mezcla de éster/alcohol de amina, destilar la mezcla de éster/alcohol de amina, y/o hacer refluir la mezcla de éster/alcohol de amina, con el fin también de llevar la reacción a su finalización. Puede emplearse un catalizador de amidificación, aunque esto no es necesario si el alcohol de amina es etanolamina, debido a sus tiempos de reacción

relativamente cortos, o si se le permite a la reacción avanzar durante períodos apropiados de tiempo. Catalizadores apropiados incluyen, pero no se limitan a, trifluoruro de boro, metóxido de sodio, yoduro de sodio, cianuro de sodio, o combinaciones de los anteriores.

Otro método amplio para producir amidas incluye amidificar un bioaceite, o derivado de aceite, de manera que sustancialmente todos los ácidos grasos se amidifiquen en los sitios del triglicérido, como se muestra en Figura 7. El bioaceite amidificado, o derivado de aceite se hace reaccionar entonces con ozono y alcohol para producir ésteres en los sitios de enlace doble. Este proceso permite la producción de éster híbrido/amidas.

Opcionalmente, el éster en el éster híbrido/amida puede amidificarse. Si se utiliza un alcohol de amina diferente para el proceso de amidificación inicial del usado en el segundo proceso de amidificación, entonces se producirán las diamidas híbridas C₉ o de ácido azelaico (el principal componente en la mezcla de reacción), en las cuales la funcionalidad amida en un extremo de la molécula es diferente de la funcionalidad amida en el otro extremo.

POLIOLES DE ÉSTER

La siguiente sección discute la producción de alcoholes de glicérido altamente funcionalizados (o polioles de glicérido) de aceite de soya por ozonólisis en la presencia de glicerina y trifluoruro de boro, como se muestra en Figura 3. La glicerina es un poliol primario candidato para la producción de polioles de éster puesto que se proyecta producirse en gran volumen como un subproducto en la producción de soyato de metilo (biodiesel). Otros polioles primarios candidatos incluyen, pero no se limitan a, propilenglicol (un diol), trimetilolpropano (un triol) y pentaeritritol (un tetraol), alditoles tales como sorbitol y otras aldosas y cetosas tales como glucosa y fructosa, y disacáridos tales como sacarosa.

17

En sentido amplio, la ozonólisis de aceite de soya se realiza normalmente en la presencia de un catalizador, tal como cantidades catalíticas de trifluoruro de boro o ácido sulfúrico (v.g., 0.06-0.25 equivalentes), y glicerina (v.g., 0.4-4 equivalentes de glicerina) (comparado con el número de enlace doble reactivo más sitios de triglicérido) a alrededor de -80°C a alrededor de 80°C (preferiblemente alrededor de 0°C a alrededor de 40°C) en un disolvente tal como los divulgados en esta especificación.

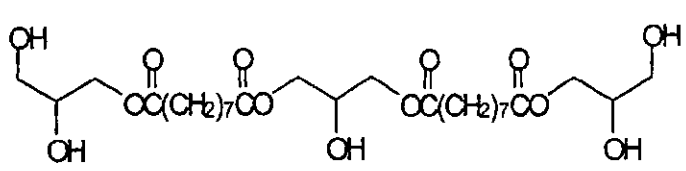
Se espera que agentes deshidratantes tales como mallas moleculares y sulfato de magnesio estabilicen el producto éster, reduciendo la hidrólisis del producto éster durante la etapa de reflujo basándose en precedentes químicos.

La finalización de la ozonólisis se indicó por una solución de prueba externa de yoduro de potasio/almidón, y se hizo refluir la mezcla de reacción normalmente una hora o más en el mismo tanque de reacción. Se retiró trifluoruro de boro o ácido sulfúrico por tratamiento con carbonato o bicarbonato de sodio o potasio, y la solución resultante de acetato de etilo se lavó con agua para eliminar la glicerina.

Un beneficio de usar trifluoruro de boro o ácido sulfúrico como el catalizador es que funciona también como un efectivo catalizador de transesterificación, de manera que la glicerina experimenta igualmente reacciones de transesterificación en el sitio de la cadena principal original del triglicérido de ácido graso, desplazando parcial o completamente al mismo tiempo la glicerina original del ácido graso. Sin querer entrar en limitaciones teóricas, se cree que este proceso de transesterificación ocurre durante la etapa de reflujo luego de la ozonólisis a temperatura más baja. Otros ácidos de Lewis y Bronsted pueden funcionar igualmente como catalizadores de transesterificación (véase el listado en alguna otra parte en esta especificación).

Espectroscopia combinada de resonancia magnética nuclear de protón e IR confirmó que los procesos y productos primarios comenzando con un molécula ideal de aceite de soya, que mostraba las proporciones relativas de ácidos grasos individuales son principalmente 1-monoglicéridos cuando se utiliza un exceso de poliol primario, como se indica en Figura 3. No obstante, se producen también algunos 2-monoglicéridos y diglicéridos. Si se desea funcionalidad diglicérido en el poliol secundario, se utilizan cantidades menores de poliol primario. Figura 3 ilustra reacciones típicas para una molécula ideal de aceite de soya. Figura 3 muestra asimismo que grupos monoglicérido se unen a cada átomo de carbono olefinico original y los grupos carboxílicos del ácido graso original se transesterifican también principalmente a grupos monoglicérido para generar una mezcla de principalmente 1-monoglicéridos, 2-monoglicéridos y diglicéridos. Por consiguiente, no sólo son derivados en muchas formas grupos de ácidos grasos insaturados por glicerina, sino que el 16% de ácidos grasos saturados se convierten asimismo principalmente en monoglicéridos mediante transesterificación en sus sitios de ácido carboxílico.

Se empleó glicerina (v.g., cuatro equivalentes) con el fin de producir principalmente monoglicéridos en los sitios de enlace doble y minimizar la formación de diglicéridos y triglicéridos mediante reacción adicional de grupos colgantes de producto alcohol con los intermedios de ozonólisis. Sin embargo, los diglicéridos se harán más predominantes con menores concentraciones de poliol primario y los diglicéridos funcionarán todavía como polioles puesto que tienen grupos hidroxilo disponibles. Una estructura típica para diglicéridos se muestra a continuación como Fórmula I.



Esto se sigue puesto que entre más alta la concentración de glicerina,

mayor es la probabilidad de que, una vez un grupo hidroxilo de una molécula de glicerina (preferencialmente grupos hidroxilo primarios) reacciona con uno cualquiera de los dos intermedios aldehídos u óxido de carbonilo, los restantes grupos hidroxilo en esa molécula no estarán también involucrados en estas reacciones típicas.

1-Monoglicéridos tienen una combinación 1:1 de grupos hidroxilo primarios y secundarios para la preparación de poliuretanos y poliésteres. La combinación de grupos hidroxilo primarios más reactivos y grupos hidroxilo secundarios menos reactivos puede llevar a curados iniciales rápidos y formación rápida de viscosidad inicial seguida por un curado final más lento. Sin embargo, cuando se usan polioles de partida conformados sustancialmente en forma exclusiva por grupos hidroxilo primarios tales como trimetilolpropano o pentaeritritol, sustancialmente todos los grupos hidroxilo colgantes serán necesariamente primarios por naturaleza y tendrán una reactividad inicial aproximadamente igual.

El peso teórico para la preparación de monoglicéridos de aceite de soya mostrado más arriba es alrededor de dos veces el peso inicial del aceite de soya, y los rendimientos observados estuvieron próximos a este factor. Por consiguiente, el costo de los materiales para esta transformación está cercano al promedio del costo por libra de aceite de soya y glicerina.

Los alcoholes de glicérido obtenidos eran claros e incoloros y tenían viscosidades bajas a moderadamente bajas. Cuando se utiliza acetato de etilo como el disolvente, los valores hidroxilo varían desde alrededor de 90 a aproximadamente 400 dependiendo de la relación de glicerina a aceite de soya o material de partida glicerina pre-esterificada, los valores del ácido variaban desde alrededor de 2 a alrededor de 12, y el contenido de glicerina se redujo a <1% con dos lavados de agua o carbonato de potasio.

Cuando se emplean disolventes éster tales como acetato de etilo, existe un potencial para una reacción química indeseada en la producción de alcoholes de glicérido de aceite vegetal (o grasa animal) (ejemplo para aceite de soya mostrado en Figura 3), o alcoholes de éster en general, que involucra la transesterificación de los grupos hidroxilo libres en estos productos con el disolvente éster para formar grupos hidroxilo taponados con éster. Cuando se usa acetato de etilo, se forman ésteres de acetato en los sitios hidroxilo, lo cual resulta en taponamiento de algunos grupos hidroxilo, de manera que ya no están disponibles para reacción adicional para producir espumas y revestimientos. Si se aumenta la cantidad de taponamiento con éster, el valor hidroxilo puede disminuir, proporcionando así un medio de reducir y ajustar los valores hidroxilo.

El taponamiento con éster puede ser también deseable puesto que durante la purificación de productos poliol mediante lavado con agua, se disminuye correspondientemente la solubilidad en agua del producto alcohol de éster, llevando a una menor pérdida del producto poliol en la capa acuosa.

Se dispone de varios métodos para controlar reacciones de taponamiento con éster y, por consiguiente, el valor hidroxilo del alcohol de éster.

En Figura 6 se muestra un método, que ilustra una metodología alternativa para preparar alcoholes de glicérido de aceite vegetal, o alcoholes de éster en general, haciendo reaccionar (transesterificando) la mezcla ésteres metílicos de aceite vegetal (mostrada en Figura 4), o cualquier mezcla de ésteres alquílicos de aceite vegetal, con glicerina, o cualquier otro poliol tal como trimetilolpropano o pentaeritritol, para formar la misma composición de producto mostrada en Figura 3, o alcoholes de éster relacionados, si no se usan ésteres como disolventes en el paso de transesterificación. Asimismo, si ésteres se utilizan como disolventes en transesterificar la mezcla de Figura 4 (ésteres alquílicos) con un poliol, se esperaría un tiempo de reacción más corto, comparado con la transesterificación

21

de los ácidos grasos en la cadena principal del triglicérido (como se muestra en Figura 3), llevando así a un taponamiento reducido con éster de los grupos hidroxilo. Este método tiene mérito en sí, pero involucra un paso de más que la secuencia mostrada en Figura 3.

Otro método de controlar el taponamiento con éster en general es usar disolventes que no sean ésteres (tales como amidas y NMP (1-metil-2-pirrolidinona) y DMF (N,N-dimetilformamida); cetonas, o disolventes clorados) y que no puedan formar parte de reacciones de transesterificación con el producto o grupos hidroxilo reactivos. Alternativamente, pueden emplearse "ésteres impedidos" tales como alquil (metil, etil, etc.) pivalatos (alquil 2,2-dimetilpropionatos) y alquil 2-metilpropionatos (isobutiratos). Este tipo de éster impedido debe servir también con un disolvente reciclable alternativo para aceites vegetales y glicerina, mientras que su tendencia a formar parte de reacciones de transesterificación (como lo hace el acetato de etilo) debe impedirse significativamente debido al impedimento estérico. El uso de isobutiratos y pivalatos ofrece las excelentes propiedades de solubilización de ésteres sin taponamiento con éster para proporcionar el valor hidroxilo máximo como se desea.

Otro modo de controlar el taponamiento con éster es variar el tiempo de reflujo. Incrementar el tiempo de reflujo aumenta la cantidad de taponamiento con éster si los ésteres se emplean como disolventes de ozonólisis.

El taponamiento con éster de la funcionalidad poliol puede controlarse asimismo transesterificando primero la cadena principal del triglicérido, como se muestra en Figura 8 y se describe en Ejemplo 2, y luego realizando ozonólisis, como se describe en Ejemplo 3, resultando en un tiempo de reacción más corto cuando se utilizan ésteres como disolventes.

El lavado del producto con agua o carbonato de potasio en soluciones de acetato de etilo se ha empleado para eliminar la glicerina. Debido al alto contenido de hidroxilo de muchos de estos productos, la distribución en agua lleva a la pérdida extrema del rendimiento del poliol de éster. Se espera que usar agua que contiene la cantidad apropiada de sal disuelta (cloruro de sodio, carbonato de potasio, u otros) llevará a una pérdida reducida del producto observada actualmente con lavado con agua. Aunque no demostrado, la glicerina usada puede presumiblemente separarse de los lavados de agua mediante simple destilación.

Con el fin de retirar el catalizador de ácido no ligado a resina trifluoruro de boro efectivamente sin distribución en agua, se han utilizado resinas básicas, tales como Amberlyst® A-21 y Amberlyst® A-26 (resinas macrorreticulares o macroporosas de sílice enlazadas covalentemente a grupos amina o hidróxido de amonio cuaternario). El uso de estas resinas puede ser igualmente benéfico debido al reciclaje potencial del catalizador por tratamiento térmico para liberar el trifluoruro de boro de la resina o mediante tratamiento químico con un ión hidróxido. Se ha utilizado carbonato de sodio para depurar y descomponer asimismo el catalizador trifluoruro de boro.

La presente invención permite la preparación de una mezcla única de componentes, todos los cuales se proveen de grupos funcionales terminales alcohol o poliol. La evidencia indica, cuando estas mezclas se hacen reaccionar con poliisocianatos para formar poliuretanos, que las mezclas resultantes de componentes poliuretanos se plastifican unos con otros de manera que se ha medido una temperatura de transición vítrea muy baja para el poliuretano Mezclado. Esta temperatura de transición vítrea es alrededor de 100°C más baja que lo esperado, basada únicamente en los valores hidroxilo de otros biopolioles, ninguno de los cuales se han transesterificado o amidificado en la cadena principal del glicérido. Además, los polioles derivados de estos ácidos grasos escindidos

tienen viscosidades más bajas y mayores movibilidades moleculares, comparados con estos biopolioles no escindidos, llevando a reacciones más eficientes con poliisocianatos e incorporación molecular en la matriz del polímero. Este efecto se manifiesta en poliuretanos derivados de los polioles de la presente invención dando extraíbles significativamente menores en comparación con otros biopolioles cuando se extraen con un disolvente polar tal como N,N-dimetilacetamida.

ALCOHOLES DE AMIDA

La siguiente sección discute la producción de alcoholes de amida altamente funcionalizados de aceite de soya mediante ozonólisis en la presencia de metanol and trifluoruro de boro, seguida por amidificación con alcoholes de amina. Se hace referencia ahora a Figuras 4 y 5.

Se realizó ozonólisis de aceite de soya en la presencia de cantidades catalíticas de trifluoruro de boro (v.g., 0.25 equivalente con respecto a todos los sitios reactivos) a 20-40°C en metanol como el disolvente reactivo. Se prevé que concentraciones significativamente menores de trifluoruro de boro u otros ácidos de Lewis o Bronsted podrían usarse en este paso de ozonólisis (véase el listado de catalizadores especificados en otra parte). La finalización de la ozonólisis fue indicada por una solución de prueba externa de yoduro de potasio/almidón. Esta mezcla de reacción se hizo refluir entonces normalmente una hora en el mismo tanque de reacción. Como se expresó anteriormente, además de servir como catalizador en la deshidratación de metoxi hidroperóxidos intermedios y la conversión de aldehídos en acetales, el trifluoruro de boro sirve además con un catalizador efectivo de transesterificación para generar una mezcla de ésteres metílicos en los sitios éster del ácido graso original en la cadena principal del triglicérido desplazando al mismo tiempo glicerina del triglicérido. Se prevé que otros ácidos de Lewis y Bronsted pueden usarse para este propósito. Por consiguiente, no sólo todos los átomos de carbono de enlaces dobles de grupos

de ácidos grasos insaturados se convierten en ésteres metílicos por metanol, sino que 16% de ácidos grasos saturados se convierten también en ésteres metílicos por transesterificación en sus sitios de ácido carboxílico. Espectroscopia NMR e IR combinadas y análisis con cromatografía de gases GC indican que los procesos y productos primarios que se inician con una molécula ideal de aceite de soya que muestra las proporciones relativas de ácidos grasos individuales son principalmente como se indica en Figura 4.

La amidificación de la mezcla de éster metílico se realizó con los alcoholes de amina dietanolamina, diisopropanolamina, N-metiletanolamina, N-etiletanolamina, y etanolamina. Estas reacciones empleaban normalmente 1.2-1.5 equivalentes de amina y fueron llevadas cerca de su finalización mediante destilación a presión ambiente del disolvente metanol y el metanol se liberó durante la amidificación, o justamente calor bajo reflujo, o a temperaturas más bajas. Estas reacciones de amidificación se catalizaron por trifluoruro de boro o metóxido de sodio, los cuales se eliminaron una vez se completó esta reacción por el tratamiento con las resinas de base fuerte Amberlyst A-26® o la resina de ácido fuerte Amberlite® IR-120, respectivamente. El retiro del trifluoruro de boro se monitoreó mediante ensayos de llama en alambre de cobre en donde trifluoruro de boro da una llama verde. Luego de las reacciones de amidificación con alcoholes de amina, los alcoholes de amina se retiraron mediante destilación de paso corto usando un aparato de destilación de paso corto Kugelrohr a temperaturas que varaban normalmente desde 70°C a 125°C y presiones que variaban desde 0.02-0.5 Torr.

Espectrometría NMR de protón e IR combinadas indican que los procesos y productos primarios de amidificación que se inician con los ésteres metílicos escindidos después de la ozonólisis inicial y haciendo reaccionar luego con un alcohol de amina tal como dietanolamina son principalmente como se indica más adelante en Figura 5. Por consiguiente, no solo los grupos de ácido graso

25

insaturado de aceite de soya se convierten de varios modos en alcoholes de amida o polioles de amida en sus sitios olefínicos, así como en los sitios triglicérido de ácido graso, sino también el 16% de los ácidos grasos saturados se convierten en alcoholes de amida o polioles de amida en sus sitios de ácido graso.

El catalizador trifluoruro de boro puede reciclarse por co-destilación durante la destilación de dietanolamina, debido al fuerte acomplejamiento del trifluoruro de boro con aminas.

Un problema que se ha identificado es la oxidación de monoalcoholes tales como metanol, que se emplea como disolvente y reactivo, por ozono a productos oxidados (tales como ácido fórmico, el cual se oxida posteriormente a ésteres formiato, cuando se usa metanol).

Métodos que se han evaluado para minimizar este problema se enumeran a continuación:

- (1). Realizar ozonólisis a temperaturas disminuidas, que varían desde alrededor de -78°C (temperatura de hielo seco) a alrededor de 20°C ;
- (2). Efectuar reacción de ozonólisis con alcoholes menos propensos a oxidación que el metanol tales como alcoholes primarios (etanol, 1-propanol, 1-butanol, etc.), alcoholes secundarios (2-propanol, 2-hidroxibutano, etc.), o alcoholes terciarios, tales como butanol terciario;
- (3). Efectuar reacción de ozonólisis usando co-disolventes no reactivos de ozono alternos (ésteres, cetonas, amidas terciarias, cetonas, disolventes clorados) donde cualquier monoalcohol usado como reactivo está presente en concentraciones mucho menores y, por consiguiente, competirían mucho menos efectivamente para oxidación con ozono.

El catalizador trifluoruro de boro puede reciclarse por co-destilación durante la destilación de dietanolamina, debido al fuerte acomplejamiento de trifluoruro de boro con aminas.

Todos los ejemplos contenidos en esta especificación son simplemente ilustrativos de aspectos típicos de la invención y no pretenden a limitar la invención en alguna forma.

Ejemplo 1

Este ejemplo muestra un procedimiento para preparar alcoholes de glicérido o principalmente monoglicéridos de aceite de soya como se muestra en Figura 3 (incluyendo asimismo productos tales como los de Figura 9 A, B, C).

Todos los pasos para preparar alcoholes de glicérido se realizaron bajo una cubierta de argón. La ozonólisis de aceite de soya se llevó a cabo pesando primero 20.29 gramos de aceite de soya (0.02306 mol; $0.02306 \times 12 = 0.2767$ mol enlace doble más sitios reactivos del triglicérido) y 101.34 gramos de glicerol (1.10 mol; 4 veces el exceso molar) en un matraz de fondo redondo, con 3 cuellos, de 500 mL. Al matraz de fondo redondo se agregaron un agitador magnético, acetato de etilo (300 mL) y eterato dietílico de trifluoruro de boro (8.65 mL). Una termocupla, un tubo de irrigación y un condensador (con una entrada de gas acoplada a un tubo de burbujeo que contenía yoduro de potasio (1% en peso) en solución de almidón (1%)) se acoplaron al matraz de fondo redondo. El matraz de fondo redondo se puso en un baño helado sobre una placa de un agitador magnético para mantener la temperatura interna a 10-20°C, y se hizo burbujear ozono a través del tubo de irrigación en la mezcla durante 2 horas hasta que se indicó que la reacción se había completado por la aparición de un color azul en la solución yoduro-almidón. Se retiraron el tubo de irrigación y el baño helado, y se

27

utilizó una chaqueta de calefacción para hacer refluir esta mezcla durante 1 hora.

Luego de enfriar a temperatura ambiente, se agregó carbonato de sodio (33 g) para neutralizar el trifluoruro de boro. La mezcla se agitó de un día para otro, luego de lo cual se agregó agua destilada (150 mL) y la mezcla se volvió a agitar bien. Se retiró la capa de acetato de etilo en un embudo de separación y se volvió a mezclar con agua destilada (100 mL) durante 3 minutos. La capa de acetato de etilo se puso en un matraz Erlenmeyer de 500 mL y se secó con sulfato de sodio. Una vez seca, la solución se filtró usando un embudo de Büchner de vidrio de frita gruesa, y se retiró el disolvente en un evaporador rotatorio (60°C a aproximadamente 2 Torr). El peso final de este producto era de 41.20 gramos, que correspondían a un rendimiento de 84.2% cuando el rendimiento teórico se basó en la formación exclusiva de monoglicéridos. Los valores de ácido e hidroxilo fueron 3.8 y 293.1 respectivamente. La espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón produjo un espectro complejo, pero la porción principal coincidía con el espectro de bis(2,3-dihidroxi-1-propil)azelato basado en comparaciones con ésteres auténticos de 1-monoglicérido.

Ejemplo 2

Este ejemplo muestra la producción de aceite de soya transesterificado con propilenglicol o glicerina como se muestra en Figura 8.

Se agregó aceite de soya a un matraz que contenía propilenglicol (1 mol de aceite de soya/6 moles de propilenglicol) y carbonato de litio (1.5% en peso de aceite de soya), y el matraz se calentó a 185°C durante 14 horas. El producto se enjuagó con agua destilada y se secó. La espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón indicó la presencia de monoéster de 1-propilenglicol y no de mono-, di- o triglicéridos.

28

Al hacer reaccionar con glicerina, se usó una relación de trabajo de 1 mol de aceite de soya/20 moles de glicerina cuando la reacción se llevó a cabo a 220°C durante 100 horas para maximizar la cantidad de monoglicéridos que dieron una composición que contenía 70% de monoglicéridos, 29% de diglicéridos y una traza de triglicérido (soyato de glicerilo).

Ejemplo 3

Este ejemplo muestra la producción de un alcohol de éster mezclado, como se muestra en Fig. 9D.

Inicialmente se transesterificó aceite de soya con glicerina como se especifica en Ejemplo 2 para producir soyato de glicerilo. 50.0 g de soyato de glicerilo se hicieron reaccionar con ozono en la presencia de 130 g de propilenglicol, eterato de trifluoruro de boro (13.4 mL) en cloroformo (500 mL). La ozonólisis se llevó a cabo a temperatura ambiente hasta que se indicó que se había completado pasando los gases efluentes de la reacción en una solución indicadora al 1% de yoduro de potasio/almidón y haciendo refluir la solución de ozonólisis durante una hora. La mezcla se agitó con 60 g de carbonato de sodio durante 20 horas y se filtró. La solución resultante se evaporó inicialmente en un evaporador rotatorio y se empleó un aparato de destilación de paso corto (un aparato Kugelrohr) para destilar en vacío el exceso de propilenglicol a 80°C y 0.25 Torr. El producto final es un alcohol de éster híbrido con grupos hidroxilo colgantes de propilenglicol y glicerina con respecto a la fracción azelato en la mezcla de producto.

Ejemplo 4

Este ejemplo muestra el uso de un ácido ligado a resina para catalizar la ozonólisis de soya.

29

20 g de aceite de soya, que se pre-transesterificó con glicerina, se hicieron reaccionar con ozono en la presencia de 64 g de glicerina, 34 g de ácido propilsulfónico SiliaBond (ácido ligado a sílice preparado por Silicycle, Inc.), y 300 mL de acetona. El tratamiento con ozono se realizó a 15-20°C, seguido por reflujo de 1 hora. El ácido ligado a resina se filtró y el producto se purificó por destilación en vacío. La composición del producto resultante incluía alrededor de 83% de monoglicéridos siendo el balance diglicéridos. El rendimiento fue de alrededor de 88% cuando el rendimiento teórico se basó en la formación exclusiva de monoglicéridos.

Ejemplo 5

Este ejemplo muestra un procedimiento para preparar alcoholes de amida (polioles de amida tales como los ilustrados en Figura 10 A, B, C, D) comenzando con aceite de soya (modificado) transesterificado con metanol (un producto comercial llamado Soyclear® o denominado en términos más generales soyato de metilo).

Un problema en preparar los intermedios éster derivados de mono-alcohol durante la ozonólisis de aceite de soya con mono-alcoholes, tales como metanol, en la presencia de catalizadores tales como trifluoruro de boro es que la oxidación de estos acetales acíclicos intermedios a hidrotrióxidos para obtener los ésteres deseados es muy lenta. Esto se ha demostrado determinando la composición de productos de reacción de aceite de soya empleando varios métodos instrumentales, incluyendo cromatografía de gases. Este paso lento se observa igualmente cuando aldehídos modelo se someten a condiciones de ozonólisis en la presencia de mono-alcoholes y trifluoruro de boro.

Realizar la ozonólisis a altas temperaturas puede usarse para llevar esta

30

reacción a su finalización, aunque surgen problemas significativos de la oxidación del alcohol y pérdida de ozono debido a los prolongados tiempos de reacción que se requieren. Cuando las reacciones se efectuaron a bajas temperaturas, la reacción de oxidación avanzó lentamente y no evolucionó hasta su finalización.

Se desarrolló un método alternativo para oxidación que usaba efectivamente peróxido de hidrógeno para convertir la mezcla aldehído/acetal en el éster de ácido carboxílico deseado. Sin querer entrar en limitaciones teóricas, es posible que (1) el peróxido de hidrógeno oxide el acetal a un intermedio que se rearregle al éster, o (2) el aldehído se oxide al ácido carboxílico por peróxido de hidrógeno y el ácido carboxílico se esterifique entonces al éster deseado.

Todos los pasos para elaborar alcoholes de amida se realizaron bajo una cubierta de argón. El primer paso en preparar alcoholes de amida fue preparar los ésteres metílicos de aceite de soya transesterificado con metanol. Soycclear® (151.50 gramos; 0.1714 mol; $0.1714 \times 9 = 1.54$ mol sitios reactivos de enlace doble) se pesó en un matraz de fondo redondo con 3 cuellos, de 1000 mL. Al matraz de fondo redondo se agregaron un agitador magnético, metanol (500 mL; 12.34 mol), y 6.52 mL de ácido sulfúrico al 99% (0.122 mol). Una termocupla, un tubo de irrigación y un condensador (con una entrada de gas acoplada a un tubo de burbujeo que contenía 1% en peso de yoduro de potasio en solución de 1% en peso de almidón) se acoplaron al matraz de fondo redondo. El matraz se puso en un baño de agua sobre una placa de un agitador magnético para mantener la temperatura a 20°C, y se agregó ozono a través del tubo de irrigación en la mezcla durante 20 horas (tiempo en el cual se había agregado cerca de la cantidad teórica del ozono requerido para escindir todos los enlaces dobles), luego de lo cual la solución yoduro-almidón se volvió azul. Se retiraron el tubo de irrigación y el baño de agua, se puso una chaqueta de calefacción debajo del matraz, y se hizo refluir la mezcla durante 1 hora. Luego del reflujo, se agregó 50% de peróxido de hidrógeno (95 mL) a la mezcla y luego se hizo refluir durante 3 horas (la mezcla

se hizo refluir 1 hora más, pero no se observó ningún cambio). A continuación la mezcla se distribuyó con cloruro de metileno y agua. La capa de cloruro de metileno se lavó también con 10% de bicarbonato de sodio y 10% de sulfito de sodio (para reducir el peróxido de hidrógeno sin reaccionar) hasta que la mezcla fue neutra y no dio respuesta con tiras indicadoras de peróxido. La solución se secó entonces con sulfato de magnesio y se filtró. El producto se purificó por destilación de paso corto para obtener 140.3 g de líquido claro e incoloro. Este rendimiento podría haberse mejorado por destilación inicial del exceso de metanol o por extracción continuada de todas las capas acuosas con cloruro de metileno.

El segundo paso involucrado en preparar alcoholes de amida incluyó la reacción de los ésteres metílicos de aceite de soya transesterificado con metanol preparados anteriormente con 2-(etilamino)etanol (N-etiletanolamina). 2-(Etilamino)etanol (137.01 g; 1.54 mol) se agregó a un matraz de fondo redondo que contenía los ésteres metílicos de aceite de soya transesterificados con metanol (135.20 g; 0.116 mol o 1.395 mol sitios totales de reacción), metóxido de sodio (15.38 g; 0.285 mol), y alcohol metílico (50 ml). Se acopló un aparato de destilación de paso corto y la mezcla se calentó a 100°C para el retiro del metanol. La reacción se monitoreó por la disminución del pico IR del éster a aproximadamente 1735 cm⁻¹ y se finalizó después de 3 horas.

Luego de enfriar a temperatura ambiente, el aceite se disolvió en metanol y se agitó con 500 mL de Amberlite® IR-120 durante 1 hora para neutralizar el metóxido de sodio. Las soluciones se filtraron y luego se agitaron con 100 mL de resina Amberlyst A-26® (en forma de hidróxido). La mezcla se filtró, y la resina se lavó cuidadosamente con metanol. Se retiró entonces el grueso del disolvente *in vacuo* en un evaporador rotatorio, y el aceite resultante se puso en un sistema Kugelrohr para retirar el exceso de 2-(etilamino)etanol y disolvente a una temperatura de 30°C y una presión de 0.04 a 0.2 Torr.

El peso final del producto fue de 181.85 gramos, produciendo un rendimiento de alrededor de 85%. El valor hidroxilo fue de 351.5. El pico IR a 1620 cm^{-1} es indicativo de una estructura de amida. La espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón no muestra evidencia de triglicérido. Los picos NMR en la región 3.3-3.6 ppm son indicativos de funcionalidad beta-hidroximetil amida y son característicos de rotación impedida de amida consistente con estas estructuras de amida.

Los productos alcohol de amida o poliol de amida, obtenidos de este proceso general, eran claros y de color naranja y tenían viscosidades moderadas. Se realizaron reacciones análogas cuando el alcohol de amina usado era dietanolamina, diisopropanolamina, N-metiletanolamina, y etanolamina.

Ejemplo 6

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

Soyclear[®] (10.0 g; 0.01 mol; 0.10 mol sitios reactivos de enlace doble) se pesó en un matraz de fondo redondo con 3 cuellos, de 500 mL. Al matraz se agregaron un agitador magnético, metanol (150 mL), cloruro de metileno (150 mL), y eterato dietílico de trifluoruro de boro (3.25 mL; 0.03 mol). Al matraz de fondo redondo se acoplaron un termómetro, un tubo de irrigación, y un condensador (con una entrada de gas acoplada a un tubo de burbujeo que contenía 1% en peso de yoduro de potasio en 1% en peso de solución de almidón). El matraz se puso en un baño de acetona y hielo seco sobre una placa agitadora magnética para mantener la temperatura a -68°C . Se agregó ozono a través de un tubo de irrigación en la mezcla durante 1 hora en la cual la solución se volvió de color azul. Se retiraron entonces el tubo de irrigación y el baño, y se dejó calentar la solución a temperatura ambiente. Una vez a temperatura ambiente, se tomó una muestra

que mostró que todos los enlaces dobles se habían consumido. En este punto, se agregó 50% de peróxido de hidrógeno (10 mL) a la solución, se puso una chaqueta de calefacción debajo del matraz, y la mezcla se hizo refluir durante 2 horas. El muestreo reveló los productos deseados. La mezcla se trató entonces distribuyendo en cloruro de metileno-agua, en la cual el cloruro de metileno se lavó con 10% de bicarbonato de sodio y 10% de sulfato de sodio (para reducir el peróxido de hidrógeno sin reaccionar) hasta que la mezcla fue neutra y no dio respuesta con tiras indicadoras de peróxido. La solución se secó entonces con sulfato de magnesio y se filtró. El producto se purificó por destilación de paso corto produciendo rendimientos moderados.

Ejemplo 7

Este ejemplo muestra un procedimiento para preparar los ésteres metílicos de aceite de soya transesterificado con metanol (mostrados en Figura 4).

Aceite de soya (128.0 g; 0.15 mol; 1.74 mol de sitios reactivos de enlace doble más sitios reactivos de triglicérido) se pesó en un matraz de fondo redondo con 3 cuellos, de 500 mL. Se agregaron al matraz un agitador magnético, metanol (266 mL), y 99 % de ácido sulfúrico (3.0 mL; 0.06 mol). Una termocupla y un condensador se conectaron al matraz de fondo redondo. Una chaqueta de calefacción y una placa de agitación se pusieron debajo del matraz y la mezcla se hizo refluir durante 3 horas (en las cuales la mezcla heterogénea se vuelve homogénea. A continuación la chaqueta de calefacción se reemplazó con un baño de agua para mantener la temperatura alrededor de 20°C. Se conectó un tubo de irrigación al matraz y una entrada de gas con un tubo de burbujeo que contenía 1% en peso de yoduro de potasio en 1% en peso de solución de almidón se acopló al condensador. Se agregó ozono a través de un tubo de irrigación en la mezcla durante 14 horas. Se reemplazó entonces el baño de agua por una

chaqueta de calefacción, y se elevó la temperatura a 45°C. Se suspendió el ozono después de 7 horas, y la solución se hizo refluir durante 5 horas. Se reinició luego el ozono y se irrigó en la muestra durante 13 horas más a 45°C. La mezcla se hizo refluir entonces 2 horas más. La toma de muestras indicó que se había completado el 99.3% de la reacción. La mezcla se trató mediante distribución en cloruro de metileno-agua, en las que el cloruro de metileno se lavó con 10% de bicarbonato de sodio y 5% de sulfito de sodio (para reducir el peróxido de hidrógeno sin reaccionar) hasta que la mezcla fue neutra y no dio respuesta con tiras indicadoras de peróxido. Entonces la solución se secó con sulfato de magnesio y se filtró. El producto se purificó por destilación de paso corto para obtener 146.3 g de líquido transparente y amarillo claro. La destilación inicial del metanol o la extracción continuada de todas las capas acuosas con cloruro de metileno podrían haber mejorado este rendimiento.

Ejemplo 8

Este ejemplo ilustra la amidificación de ésteres metílicos escindidos con ácido graso sin el uso de catalizador.

Los ésteres metílicos de aceite de soya transesterificado con metanol (20.0 g; el producto de ozonólisis de soyato de metilo en metanol descrito en el primer paso de Ejemplo 5) se agregaron a 25.64 g (2 equivalentes) de etanolamina y 5 mL de metanol. La mezcla se calentó a 120°C en un matraz, conectado a un aparato de destilación de paso corto, de un día para otro a presión ambiente. Por consiguiente, el tiempo de reacción fue un poco menor que 16 horas. Se comprobó que la reacción se había completado por la pérdida del pico éster a 1730 cm⁻¹ en sus espectros infrarrojos. Se retiró el exceso de etanolamina mediante destilación en vacío.

Ejemplo 9

Este ejemplo ilustra la amidificación de ácidos grasos en los sitios de la cadena principal del triglicérido como se muestra en Figura 7.

La amidificación de la cadena principal de ésteres puede efectuarse no sólo usando ácidos de Lewis y ácidos de Bronsted, sino empleando igualmente bases tales como metóxido de sodio.

100.0 g de aceite de soya se hicieron reaccionar con 286.0 g de dietanolamina (2 equivalentes) disuelta en 200 ml de metanol, usando 10.50 g de metóxido de sodio como catalizador. La reacción finalizó luego de calentar la mezcla de reacción a 100°C por tres horas durante las cuales se recogió metanol por destilación de paso corto. La mezcla de reacción se purificó por distribución en acetato de etilo/agua para producir el producto deseado en alrededor de 98% de rendimiento. La espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón indicó una pureza de alrededor de 98% constituyendo el balance ésteres metílicos.

Esta reacción puede efectuarse sin mezcla ni dilución, pero el uso de metanol mejora la solubilidad y reduce los tiempos de reacción.

La reacción puede llevarse a cabo libre de catalizador, pero más lentamente, con un amplio rango de aminas. Véase Ejemplo 8.

Ejemplo 10

Este ejemplo muestra el uso de ácidos grasos amidificados en la cadena principal del triglicérido (amidas de soya) para producir materiales amida de soya híbrida/éster tales como los mostrados en Figura 11.

Amidas de soya (ácidos grasos amidificados en la cadena principal del

triglicérido como se describe en Ejemplo 9) pueden convertirse en un arreglo de híbridos amida/éster con respecto al componente azelato. Dietanolamida de aceite de soya (200.0 g; de Ejemplo 9) se ozonizó durante 26 horas a 15-25°C en la presencia de 500 g de propilenglicol usando 1 litro de cloroformo como disolvente y 51.65 mL de eterato dietílico de trifluoruro de boro. Luego del tratamiento con ozono, se hizo refluir la solución durante 1.5 horas. La mezcla de reacción se neutralizó agitando la mezcla durante 3 horas con 166.5 g de carbonato de sodio en 300 mL de agua. Estas soluciones se pusieron en un embudo de separación de 6 litros que contenía 1350 mL de agua. Se retiró la capa de cloroformo y se re-extrajo la capa de agua con 1325 mL de acetato de etilo. Se combinaron las capas de acetato de etilo y cloroformo, se secaron con sulfato de magnesio, y luego se filtraron. Se retiró el disolvente en un evaporador rotatorio y se puso en un aparato de destilación de paso corto Kugelrohr durante 2.5 horas a 30°C a 0.17 Torr. Este proceso produjo 289.25 g de material, lo cual constituye un rendimiento del 81%. El valor hidroxilo obtenido en el material fue 343.6.

Para ilustrar la estructura química de esta mezcla, únicamente el componente azelato resultante (el principal componente) tendría funcionalidad dietanolamida en un extremo y el éster de propilenglicol en el otro extremo. (Este producto podría amidificarse entonces posteriormente con una amida diferente para crear un sistema de amida híbrida tal como el ilustrado en Figura 10 E).

Ejemplo 11

Este ejemplo muestra la amidificación de derivados de aceite de soya para incrementar el valor hidroxilo.

La amidificación puede aplicarse a derivados de aceite, tales como aceite de soya hidroformilado y aceite de soya epoxidado hidrogenado, para aumentar el valor hidroxilo y la reactividad.

37

Aceite de soya epoxidado hidrogenado (257.0 g) se amidificó con 131 g de dietanolamina con 6.55 g de metóxido de sodio y 280 mL de metanol usando el proceso de amidificación y purificación descrito para la amidificación de ésteres en Ejemplo 9. El producto se purificó por distribución en acetato de etilo/agua. Cuando se empleó dietanolamina, el rendimiento fue 91% y el producto tenía un valor hidroxilo teórico de 498.

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

Ejemplo 12

Este ejemplo muestra la transesterificación de ésteres de mono-alcohol (ésteres etílicos y metílicos) de aceite de soya con glicerina para formar principalmente monoglicéridos de aceite de soya (ilustrados en Figura 6).

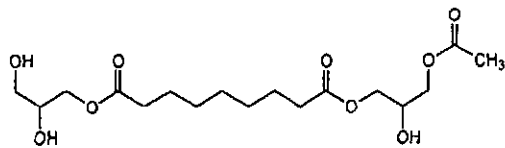
8 g de ésteres etílicos de soya (producto de ozonólisis y reflujo de aceite de soya en etanol con estructuras individuales análogas a las mostradas en Figura 4) se agregaron a 30.0 g de glicerina, etanol (30 mL), y ácido sulfúrico al 99% (0.34 mL). La mezcla se calentó a 120°C en un aparato de destilación de paso corto durante 6.5 horas. La reacción se analizó usando espectroscopia de resonancia magnética nuclear la cual mostró alrededor de 54% de producto glicérido y balance constituido por material de partida éster etílico. Se agregó eterato dietílico de trifluoruro de boro (0.1 mL), y la solución se calentó a 120°C durante 5 horas. La reacción se analizó por espectroscopia de resonancia magnética nuclear, la cual indicó la presencia de alrededor de 72% de producto glicérido total, siendo el balance el material de partida éster etílico.

En otro experimento, 30.0 g de ésteres metílicos de soya (producto de ozonólisis y reflujo de aceite de soya en metanol usando ácido sulfúrico como catalizador, como se ilustra en Figura 4) se agregaron a 96.8 g de glicerina, metanol (50 mL), y 7.15 g de metóxido de sodio (mostrado en Figura 6). La mezcla se calentó a 100°C durante 15.5 horas en un aparato de destilación de paso corto, y la temperatura se elevó a 130°C durante 2 horas aplicando vacío durante los 2 minutos finales del calentamiento. La reacción se analizó por espectroscopia de resonancia magnética nuclear la cual mostró 55% de producto glicérido total constituyendo el balance materiales de partida ésteres metílicos.

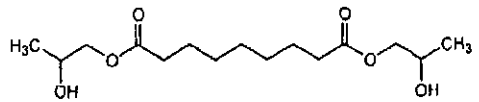
Revestimientos

Los revestimientos de poliuretano y poliéster pueden prepararse usando los alcoholes de éster, polioles de éster, alcoholes de amida, y polioles de amida de la presente invención y haciéndolos reaccionar con poliisocianatos, poliácidos, o poliésteres.

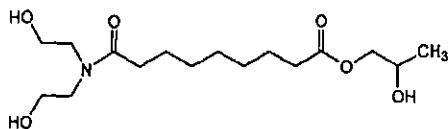
Se prepararon un número de revestimientos con varios polioles usando di- y triisocianatos específicos, y mezclas de los anteriores. Estos revestimientos se habían ensayado con respecto a su flexibilidad (prueba de flexión con prensa de sujeción cónica - *conical mandrel test*), resistencia química (frotamientos dobles con metiletilcetona - *double MEK rubs*), adhesión (prueba destructiva de adhesión - *cross-hatch adhesion*), resistencia al impacto (impacto directo e indirecto con 80 lb de peso), dureza (medida por la escala *pencil hardness*) y brillo (medido con un medidor de brillo especular ajustado a 60°). Las siguientes estructuras son precisamente el componente azealato del alcohol de éster, amida, y alcoholes híbridos éster/amida seleccionados, con su correspondiente funcionalidad hidroxilo, que se prepararon y ensayaron.



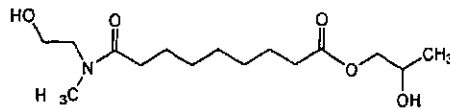
"Monoglicéridos" de aceite de soya taponado con acetato
Funcionalidad hidroxilo aproximadamente 3



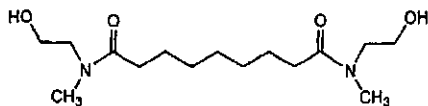
Ésteres de propilenglicol de aceite de soya
Funcionalidad hidroxilo aproximadamente 2



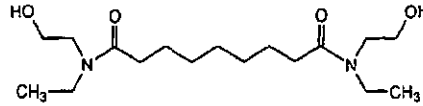
Ésteres de propilenglicol dietanolamida mezclada con aceite de soya
Funcionalidad hidroxilo aproximadamente 3



Ésteres de propilenglicol N-metiletanolamina mezclada con aceite de soya
Funcionalidad hidroxilo aproximadamente 2



N-metiletanolamida de aceite de soya
Funcionalidad hidroxilo 2



N-etiletanolamida de aceite de soya
Funcionalidad hidroxilo 2

Los siguientes isocianatos comerciales (con nombres comerciales, abreviaturas y funcionalidad isocianato) se utilizaron en la preparación de los revestimientos: difenilmetano 4,4'-diisocianato (MDI, difuncional); Isonate 143L (MDI modificado con una carbodiimida, trifuncional a $< 90^{\circ}\text{C}$ y difuncional a $> 90^{\circ}\text{C}$); Isobond 1088 (un derivado MDI polimérico); Bayhydur 302 (Bayh. 302, un trímero de hexametileno 1,6-diisocianato, trifuncional); y 2,4-toluenodiisocianato (TDI, difuncional).

Los revestimientos se curaron inicialmente a 120°C durante 20 minutos usando dilaurato de dibutilestano al 0.5%, pero se hizo evidente que el curado a 163°C durante 20 minutos produjo revestimientos de más alto desempeño, de manera que se adoptó el curado a temperatura más elevada. Una dureza mínima de lápiz necesaria para revestimientos de uso general es HB y una dureza de 2H es suficientemente fuerte para ser usada en muchas aplicaciones en las cuales se requiere alta dureza. Un brillo alto es valorado en los revestimientos y lecturas de brillo ajustado a 60° de $90-100^{\circ}$ se consideran "muy buenas" y lecturas de brillo ajustado a 60° cercanas a 100° coinciden con las requeridas para acabados

"Clase A".

Ejemplo 13

Revestimientos de Monoglicéridos de Aceite de Soya Taponados Parcialmente con Acetato (y no Taponados)

Se prepararon revestimientos de poliuretano de tres muestras diferentes taponadas parcialmente con acetato, que tenían diferentes valores hidroxilo, como se especifica en la Tabla 1, y se examinaron numerosas combinaciones de isocianatos.

Cuando se uso el lote de poliol 51056-66-28, la mayoría de los revestimientos se prepararon de mezclas de Bayhydur 302 y MDI, y se determinó que se obtuvieron revestimientos bastante buenos sub-indizando las composiciones con estas mezclas de isocianato (indización 0.68-0.75). Dos de los mejores revestimientos se obtuvieron con una relación 90:10 de Bayhydur 302:MDI en donde se alcanzaron valores de dureza de lápiz de F y H (fórmulas 12-2105-4 y 12-2105-3). Se obtuvo igualmente un revestimiento muy bueno cuando 51056-66-28 se hizo reaccionar con una relación 50:50 de Bayhydur 302:MDI. El hecho de que pudieran conseguirse estos excelentes revestimientos cuando el isocianato se sub-indizaba en alrededor de 25% podría resultar del hecho de que cuando el poliol aproximadamente trifuncional reacciona con isocianatos con una funcionalidad > 2 , se establece una estructura suficientemente reticulada para impartir excelentes propiedades de revestimiento dejando al mismo tiempo alguna parte de la funcionalidad poliol sin reaccionar.

El lote de poliol 51056-6-26, que tenía un valor hidroxilo un poco menor que 51056-66-28, se hizo reaccionar principalmente con mezclas de Bayhydur 302, Isobond 1088, e Isonate 143L con indización de isocianato de 0.9-1.0. Como

41

puede observarse, se obtuvieron algunos revestimientos muy buenos, siendo las fórmulas 2-0206-3 y 2-2606-1 (relación 10:90 de Bayhydur 302:Isobond 1088) dos de los mejores revestimientos obtenidos.

Una muestra de poliol 51056-6-26 se formuló con una mezcla 2:1 de TDI y Bayhydur 302 sin disolvente, y la viscosidad fue tal que esta mezcla se aplicó bien a las superficies con una pistola corriente de aire de succión, sin requerir ningún disolvente orgánico. Este revestimiento curó perfectamente pasando todas las pruebas de desempeño y tuvo un brillo ajustado a 60° de 97°. Tales formulaciones de poliol/isocianato que no contenían compuestos orgánicos volátiles (VOCs - *Volatile Organic Compounds*) de ningún tipo podrían ser importantes porque la formulación de tales mezclas para recubrimientos atomizables sin usar disolventes orgánicos es de gran valor pero difícil de obtener.

El lote de poliol 51056-51-19 tenía un valor hidroxilo apreciablemente menor que los lotes de poliol 51056-66-28 o 51056-6-26 debido a un procedimiento de desarrollo diferente. Este poliol se hizo reaccionar principalmente con dos mezclas de Bayhydur 302 y MDI. Las fórmulas 2-2606-7 (90:10 Bayhydur 302:MDI e indizadas a 1.0) produjeron un revestimiento inferior en términos de dureza, comparado con el del poliol 51056-66-28 cuando se hizo reaccionar con la misma composición de isocianato, pero sub-indizada (fórmula 12-2105-4).

Se obtuvo un revestimiento usando monoglicéridos de aceite de soya no taponados (51290-11-32) que tenían un valor hidroxilo de aproximadamente 585. Este revestimiento se preparó mediante reacción con una relación 50:50 de Bayhydur 302:MDI (fórmula 3-0106-1) usando una indización de aproximadamente 1.0, y tuvo una dureza de lápiz de 2H y un brillo ajustado a 60° de 99°. Este revestimiento se clasificó como uno de los mejores revestimientos preparados en general.

Ejemplo 14

Revestimientos de Ésteres de Propilenglicol de Aceite de Soya

La preparación y datos de desempeño de ésteres de propilenglicol de aceite de soya se muestran en la Tabla 2. Se evaluaron significativamente menos composiciones de isocianato, comparadas con los monoglicéridos de aceite de soya descritos en la Tabla 1. Las composiciones de isocianato que se evaluaron con estos ésteres de propilenglicol no correspondieron a las mejores composiciones evaluadas con los glicéridos puesto que los datos favorables en la Tabla 1 se obtuvieron después de que se iniciaron los ensayos con ésteres de propilenglicol de aceite de soya.

La fórmula del revestimiento 1-2306-5 fue una de las composiciones de éster de propilenglicol/isocianato de mejor desempeño que emplearon una relación 90:10 de Isobond 1088:Bayhydur 302, con una indización de isocianato de 1.39. La única área de prueba que requirió mejoramiento fue que su dureza fue únicamente HB. Esta composición de isocianato es la misma que los dos revestimientos de glicérido de alto rendimiento, fórmulas 2-2606-1 y 2-2606-3, pero éstas tenían valores de indización de isocianato de 1.0 y 0.90, respectivamente. El hecho de que estos revestimientos con contenido de glicérido-tuvieran mejores propiedades de desempeño se debe probablemente a esta diferencia de indización. La fórmula del revestimiento 1-2306-4 fue otro revestimiento con un desempeño relativamente alto, derivado de propilenglicol que se derivó asimismo de Isobond 1088 y Bayhydur 302 (con una indización de isocianato de 1.39) pero su dureza de lápiz fue también HB.

Ejemplo 15

Revestimientos Derivados de Aceite de Soya con Contenido de Componentes de

43

Hidroxietilamida

La preparación y los datos de desempeño de esta clase de derivados de poliuretano se muestran en la Tabla 3.

Ésteres de Propilenglicol – Dietanolamida (Cadena Principal) de Aceite de Soya

100% Bayhydur 302 produjo un revestimiento mejor en términos de dureza con poliol 51056-95-28 cuando la indización de isocianato fue 1.00, comparada con 0.44 (fórmula 2-2606-3 comparada con 1-2606-1). Usar 100% Isonate 143L e Isobond 1088 con una indización de isocianato de 1.00 produjo revestimientos inferiores, comparados con el uso de Bayhydur 302.

Se preparó igualmente una composición de poliuretano con poliol 51056-95-28 usando una composición 2:1 de 2,4-TDI:Bayhydur 302, y se agregó 10% de un poliéster altamente ramificado como un agente de "endurecimiento". Este revestimiento pasó todas las pruebas de desempeño y tenía una dureza de lápiz de 5H y un brillo ajustado a 60° de 115°. Estos resultados indican contundentemente que el uso de cantidades muy pequeñas de tales agentes de endurecimiento mejorará significativamente el desempeño de los revestimientos de poliuretano preparados no solamente de estos revestimientos con contenido de hidroxietilamida, sino también los revestimientos a base de glicérido y a base de propilenglicol.

Ésteres de Propilenglicol – N-Metiletanolamida (Cadena Principal) de Aceite de Soya

El uso de 50:50 Bayhydur 302:MDI con indización de isocianato de únicamente 0.57 produjo excelentes resultados del revestimiento con un brillo excepcional ajustado a 60° de 101°, pero la dureza de lápiz del revestimiento fue únicamente

45

Tabla 1. Resultados de los Revestimientos* de Poliuretano Preparados de "Monoglicérido" de Aceite de Soya Taponado con Acetato													
Muestra LRB y Código de la Fórmula	Radiación NCO/OH/ Temperatura de Curado (°C)	Porcentaje de Isocianato				Resultados de las Pruebas de la Cubierta							
		MDI	Isocianate 143L	Isobond 1088	Bayh, 302	Flexión con prensa de sujeción cónica	Frotamien- tos con MEK (100)	Prueba destruiva de adhesión	Impacto directo (80 lb)	Impacto indirecto (80 lb)	Dureza de lápiz *	Impresión con el pulg. después	Brillo grado 60
51056-66-28/ 12-2105-10	.75/ 120				100	P	P (SI dull)	P	P	P	5B	-	-
51056-66-28/ 12-2105-2	.75/ 163				100	P	P (Dulled)	P	P	P	4B	-	-
51056-66-28/ 12-2105-12	.75/ 120/	10			90	P	P	P	P	P	HB	-	94.1
51056-66-28/ 12-2105-3	.68/ 163	10			90	P	P	P	P	P	F	-	101.0
51056-66-28/ 12-2105-4 **	.75/ 163	10			90	P	P	P	P	P	H	-	89.0
51056-66-28/ 12-2105-14	.75/ 120	30			70	P	P (SI dull)	P	P	P	5B	-	-
51056-66-28/ 12-2105-6	.75/ 163	30			70	P	P	P	P	P	HB	-	-
51056-66-28/ 12-2105-16	.75/ 120	50			50	P	F	P	P	P	5B	-	-
51056-66-28/ 12-2105-7	.68/ 163	50			50	P	P	P	P	P	HB	-	-
51056-66-28/ 12-2105-8	.75/ 163	50			50	P	P	P	P	P	F	-	90.2
51290-11-32 * 3-0106-1 **	1.00/ 163	50			50	P	P	P	P	P	2H	Ninguna	98.9
51056-51-19/ 1-1906-2	1.22/ 163				100	P	P	P	P	P	HB	Muy leve	-
51056-51-19/ 2-2606-2	1.0/ 163°C				100	P	P	P	P	P	4B	Muy leve	82.6
51056-51-19/ 2-2606-7	1.0/ 163°C	10			90	P	P	P	P	P	4B	Ninguna	76
51059-51-19/ 2-2706-3	0.90/ 163°C	10			90	P	P	P	P	P	HB	Muy leve	79.9
51056-51-19/ 2-2806-8	1.0/ 163°C		100			P	F @ 5	F (80%)	P	P	HB	Ninguna	97.7
51056-51-19/ 2-2606-9	1.0/ 163°C	100				F	F @ 10	F (40%)	F P (40)	P	4B	Ninguna	98.7
51290-6-26/ 2-0206-1	.90/ 163°C				100	P	P	P	P	P	4B	Leve	-
51290-6-26/ 2-0206-2	.90/ 163°C			50	50	P	P	P	P	P	HB	Ninguna	94.0
51290-6-26/ 2-0206-3 **	.90/ 163°C			90	10	P	P	P	P	P	H	Ninguna	96.2
51290-6-26/ 2-0206-1 **	1.0/ 163°C			90	10	P	P	P	P	P	2H	Ninguna	98.6
51290-6-26/ 2-0206-4	.90/ 163°C	50			50	P	P	P	P	P	HB	Ninguna	97.0
51290-6-26/ 2-0206-5a)	.90/ 163°C	90			10	P	F @ 6	P	P	P	HB	Ninguna	-

6-26 (250). (c) Escala de dureza de lápiz: (muy blando) 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H a 8H (muy duro). (d) 51290-11-32: Monoglicérido no taponado con un valor hidroxilo de aproximadamente 555. (*) Cuatro de los mejores revestimientos en general preparados en el trabajo de 2 fases.

Tabla 2. Resultados de las Pruebas de Revestimientos* de Poliuretano Preparados de Ésteres "Todo Propilen Glicol" de Aceite de Soya													
Muestra LRB ^{a)} Código de la Fórmula	Relación NCO/OH/ Temperatura de Curado (°C)	Porcentaje de Isocianato				Resultados de las Pruebas de los Revestimientos							
		MDI	Isopate 143L	Isobond 1088	Bayh, 3021	Flexión con prensa de sujeción cónica	Frotamien- tos con MEK	Prueba destruictiva de adhesión	Impacto directo (80 lb)	Impacto indirecto (80 lb)	Dureza de lápiz ^{c)}	Impresión con el pulgar después de pegar	Brillo grado 60
51920-9-25/ 2-2706-7	1,00// 163			100		P	F @ 5	P	P	P	B	Ninguna	86,0
52190-9-25/ 2-2306-4	1,39// 163			50	50	P	P (SI dull)	P	P	P	HB	Ninguna	95,6
52190-9-25/ 2-2306-5	1,39// 163			90	10	P	P (SI dull)	P	P	P	HB	Ninguna	--
52190-9-25/ 2-2506-1	1,39// 163		100			P	F @ 7	F (40%)	F	F	SB	Ninguna	-
51920-9-25/ 2-2606-6	1,00// 163		100			P	F @ 5	P	P	P	SB	Muy leve	98,4
52190-9-25/ 2-2506-2	1,39// 163		50	50		F	F @ 7	F (60%)	F	F	SB	Ninguna	--
51920-9-25/ 2-2806-11	1,00// 163				100	La película era demasiado pegajosa para realizar las pruebas							
51920-9-25/ 2-2806-12	1,00// 163	100				P	F @ 5	P	P	P	SB	Muy leve	96,2

a) Revestimientos tienen 1,5-2,0 mils mm de espesor (seco) y curaron con diluante de diluente al 0,5% (de la composición total) durante 20 minutos. (b) Valor hidroxilo de 52190-9-25 : 201 (c) Escala de dureza de lápiz: (muy blando) 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H a 9H (muy duro).

a) Revestimientos tienen 1,5-2,0 mils mm de espesor (seco) y curaron con diluente de dibutildisteño al 0,5% (de la composición total) durante 20 minutos. (b) Valor hidroxilo de 52190-9-25 : 201 (c) Escala de dureza de lápiz: (muy blando) SB, HB, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H a 9H (muy duro).

Resultados de las Pruebas de Revestimientos³ de Poliuretano Preparados de Derivados de Hidroxietilamida de Aceite de Soya

Resultados de las Pruebas de Revestimientos ³ de Poliuretano Preparados de Derivados de Hidroxietilamida de Aceite de Soya														
Muestra LRB y Código de la Fórmula	Relación NCO/OH// Temperatura de Curado (°C)	Porcentaje de Isocianato				Resultados de las Pruebas de la Cubierta								
		MDI	Isocianate 143L	Isobond 1088	Bayh. 302	Flexión con prensa de sujeción clínica	Frotamient os con MEK (100)	Prueba destruiva de adhesión	Impacto directo (80 lb)	Impacto indirecto (80 lb)	Dureza de lápiz ²	Impresión con el pulgar después de pegar	Grillo grado 60	
Ésteres de Propilen Glicol – Dietanolamida (Cadena Principal) de Aceite de Soya														
51056-95-28/ 2-2706-5	1.00// 163		100			P	F @ 15	F (40%)	F	P	P	HB	Ninguna	98
51056-95-28/ 1-2606-1	.44// 163	Comparar con 12-2105-7171			100	P	P	P	P	P	P	HB	Muy leve	86.3
51056-95-28/ 2-2606-3	1.00// 163				100	P	P	P	P	P	P	F	Ninguna	102.7
51056-95-28/ 2-2606-10	1.00// 163	100				F	P	F (60%)	P	P	P	HB	Ninguna	71.6
51056-95-28/ 2-2706-6	1.00// 163					F	F @ 80	F (65%)	P	P	P	HB	Ninguna	
51056-95-28/ 1-2706-2	.44// 163		50	50		P	F @ 10	P (90%)	P	P	P	HB	Ninguna	
51056-95-28/ 1-2706-4	.44// 163		25	25	50	P	F @ 7	P	P	P	P	SB	Ninguna	
51056-95-28/ 1-2706-5	.44// 163		37.5	37.5	25	P	F @ 10	P	P	P	P	4B	Ninguna	
Ésteres de Propilen Glicol – N-Metiletanolamida (Cadena Principal) de Aceite de Soya														
51056-73-31/ 12-1505-5	.57// 163	50			50	P	P	P	P	P	P	HB	Ninguna	101.0
51056-73-31/ 1-0506-2	.63// 163		100			P	F @ 5	P	P	P	P	SB	Ninguna	
51056-73-31/ 1-0506-4	.63// 163	10	90			P	F @ 5	P	P	P	P	5B	Ninguna	
Ésteres Metílicos de Aceite de Soya (SBO) Completamente Amilificados con N-Metiletanolamina														
51056-79-33/ 1-1006-1	.73// 163		100			P	F @ 5	P	P	P	P	HB	Ninguna	
51056-79-33/ 1-1006-2	.73// 163	10	90			P	F @ 5	P	P	P	P	HB	Ninguna	
a) Revestimientos tienen 1.5-2.0 mls mm de espesor (seco) y curaron con diluato de dibutilestano al 0.5% (de la composición total) durante 20 minutos. (b) Valores hidroxilo: 51056-95-28 (343), 51056-73-31 (313), 51056-79-33 (291). (c) Escala de dureza de lápiz: (muy blando) 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H a 9H (muy duro).														

Espumas de poliuretano pueden fabricarse usando los alcoholes de éster, polioles de éster, alcoholes de amida y polioles de amida de la presente invención y haciéndolos reaccionar con poliisocianatos. Los métodos de preparación de la presente invención posibilitan un rango de funcionalidades hidroxilo que permitirán que los productos se adapten a varias aplicaciones. Por ejemplo, una funcionalidad más alta produce espumas más rígidas (más reticulación), y una funcionalidad más baja produce espumas más flexibles (menos reticulación).

Como ya se describió, biopolioles pueden prepararse a partir de la ozonólisis de aceites vegetales (o grasas animales) tales como aceite de soya en la presencia de "polioles primarios" tales como glicerina, propilenglicol, monosacáridos, o derivados de monosacacáridos tales como sorbitol. La etapa de temperatura ambiente de este proceso es seguida generalmente por una etapa de reflujo que completa la reacción general. Sin querer entrar en limitaciones teóricas, se cree que el mecanismo de este proceso involucra disociación del molozónido intermedio en aldehídos y óxidos de carbonilo que se capturan por polioles primarios para generar acetal e intermedios de alcoxi hidroperóxido, respectivamente. El proceso produce una mezcla de productos hidroxilados que se derivan de la escisión de los enlaces dobles en aceites vegetales (o grasas animales) para producir intermedios (óxidos de carbonilo y aldehídos), que reaccionan con glicerina u otros polioles primarios para producir principalmente monoglicéridos y diglicéridos en los átomos de carbono de enlaces dobles originales.

Cuando el alcohol primario es glicerina, los acetales y los alcoxi hidroperóxidos se convierten por ozono en polioles éster glicérido. Cuando se emplean polioles primarios tales como glicerina en concentraciones relativamente altas, sólo se captura uno de los grupos hidroxilo de la glicerina, de manera que se forman principalmente 1-monoglicéridos. No obstante, si se usa glicerina en

concentraciones relativamente bajas, estos 1-monoglicéridos reaccionarán adicionalmente con los intermedios reactivos especificados y se convertirán en estructuras diglicérido.

Otro proceso que ocurre durante la etapa de reflujo es la transesterificación de la cadena principal del triglicérido en sitios de ácido graso por el poliol primario. Cuando se usan disolventes éster acetato, ocurre también "taponamiento con acetato" en una forma aleatoria en sitios de alcohol debido a la transesterificación. Los productos resultantes de todos estos procesos durante la ozonólisis de aceite de soja en acetato de etilo cuando la glicerina es el poliol primario se muestran en Fig. 2.

Una característica de este proceso es que se requieren disolventes orgánicos apropiados para co-solubilizar el aceite vegetal, el derivado de aceite vegetal, el poliol primario, o poliol derivado, de manera que estos intermedios reactivos puedan atraparse efectivamente por el poliol primario. Sin embargo, sería ventajoso diseñar un sistema libre de disolvente para evitar los extensivos controles de ingeniería que se requieren para mitigar el riesgo significativo de incendio y explosión, así los costos, que se plantean cuando se pasa ozono/oxígeno a través de estos disolventes orgánicos.

POLIOLES DE ÁCIDOS DE OXIDACIÓN

Se han desarrollado métodos alternos para preparar polioles útiles para aplicaciones de poliuretano y poliéster, en los cuales ácidos grasos derivados de bioaceites (v.g., grasas animales o aceites vegetales) se someten inicialmente a escisión oxidativa, de manera que sustancialmente la totalidad de los átomos de carbono en los ácidos grasos, que originalmente incluían enlaces dobles carbono-carbono, se convertían en grupos de ácido carboxílico. El término "ácidos grasos" engloba derivados de ácidos grasos incluyendo, pero no limitados a, ésteres de

80

ácidos grasos (incluyendo alcoholes de ésteres de ácidos grasos), y amidas de ácidos grasos (incluyendo alcoholes de amidas de ácidos grasos). En la escisión oxidativa de ácidos grasos derivados de grasas animales o aceites vegetales tales como aceite de soya, se produce inicialmente una mezcla de diácidos y monoácidos (conocidos como "ácidos de oxidación"). Estos ácidos incluyen los ácidos difuncionales ácido azelaico y ácido malónico y los ácidos monofuncionales ácido propiónico, hexanoico, pelargónico (nonanoico), palmítico y esteárico. Fig. 12 muestra los "ácidos de oxidación" difuncionales y monofuncionales individuales que se formarán de la escisión oxidativa de ácidos grasos insaturados específicos hallados en grasas animales y aceites vegetales típicos. Debe anotarse que las grasas animales y los aceites vegetales contienen cantidades variables de ácidos grasos saturados, de manera que puede haber uno o más ácidos grasos saturados en la mezcla. Los ácidos grasos saturados no se someterán a escisión oxidativa, como se indica en Fig. 12.

Estas mezclas de ácidos pueden convertirse en polioles usando diferentes metodologías. Una es esterificar estas mezclas de ácidos de oxidación con "polioles primarios" tales como glicerina, otros polioles primarios, o mezclas de polioles primarios. Una variable importante en preparar "polioles secundarios" mediante esta metodología de esterificación es la relación de la concentración de grupos hidroxilo totales a la concentración de grupos carboxilo totales. El término "poliol secundario" puede tomarse también para significar "polioles producto" que incorporan polioles primarios en su formación. Basándose en los principios de la polimerización, que rigen la esterificación de polioles con mezclas de poliácidos y monoácidos, relaciones de concentración relativamente altas de grupos carbonilos totales a grupos carboxilo totales llevarán a mezclas de polioles secundarios, en las cuales los polioles primarios son principalmente mono-esterificados, los pesos moleculares son relativamente bajos, y los polioles secundarios tienen valores hidroxilo relativamente altos, como se ilustra en Fig. 13. Inversamente, relaciones de concentración más bajas de grupos hidroxilo totales a grupos carboxílicos

51

totales (manteniendo al mismo tiempo un exceso de grupos hidroxilo comparados con grupos de ácido carboxílico, con el fin de generar polioles secundarios) llevarán a mezclas de polioles secundarios, en las cuales los polioles primarios son principalmente di-esterificados, los pesos moleculares son apreciablemente más altos, y los polioles secundarios tienen valores hidroxilo más bajos, como se ilustra en Fig. 14. Figura 14 ilustra asimismo la limitación de pesos moleculares de polioles de éster mediante taponamiento con ácidos carboxílicos monofuncionales y que la reticulación de cadenas es operativa debido a la presencia de la glicerina de poliol primario trifuncional. Puede usarse o no un disolvente durante las reacciones de esterificación. Puede observarse que los ácidos monofuncionales presentes en los ácidos de oxidación derivados de ácidos graso típicos sirven como ácidos de terminación de la cadena que limitan el peso molecular de polioles secundarios preparados bajo relaciones de concentración que favorecen pesos moleculares de poliol más elevados. Por consiguiente, la esterificación de ácidos de oxidación producidos de una variedad de fuentes de ácidos grasos con polioles primarios es extremadamente versátil y puede producir un rango de polioles secundarios con un rango de pesos moleculares y valores hidroxilo.

Un método industrial económico para realizar la escisión oxidativa de ácidos grasos insaturados involucra su ozonólisis oxidativa inicial sin disolvente, en donde los productos ozonizados intermedios (ozónidos) se oxidan adicionalmente a ácidos carboxílicos sin aire caliente, oxígeno o mezclas de los anteriores, como se describe en la Patente de los Estados Unidos No. 2,813,113 y la Publicación de Patente de los Estados Unidos No. 2007/0276165. Alternativamente, la ozonólisis oxidativa de ácidos grasos puede efectuarse también en disolventes ("Ozonolysis of Unsaturated Fatty Acids, R.G. Ackman, M.E. Retson, L.R. Gallay, and F.A. Vandenheuvel, Canadian Journal of Chemistry, 1961, 39, 1956-1963). Métodos alternos para preparar ácidos de oxidación a partir de ácidos insaturados involucran la oxidación con los siguientes oxidantes: sales de permanganato, permanganato de potasio en la presencia de éteres corona, sales dicromato,

52

mezclas de periodato de sodio y tetróxido de rutenio, y mezclas de ácido periódico y permanganato (Advanced Organic Chemistry, M.B. Smith and J. March, 5th Edition, John Wiley & Sons, 2001, pages 1525-1526)

"Polioles primarios" candidatos apropiados incluyen, pero no se limitan a, alditoles, tales como sorbitol (glucitol), y glicerina (propano-1,2,3-triol); pentaeritritol [2,2-bis(hidroximetil)propano-1,3-diol]; trimetilolpropano [2-etil-2-(hidroximetil) propano-1,3-diol]; neopentil glicol (2,2-dimetilpropano-1,3-diol); 2-metilpropano-1,3- diol; 1,4-butanodiol; monoacetina; diacetina; propano-1,2-diol; propano-1,3-diol; etano-1,2-diol; monosacáridos y disacáridos; y mezclas de los anteriores. Un rango de catalizadores de ácido de Bronsted y Lewis puede emplearse para estas esterificaciones incluyendo, pero no limitados a, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, trifluoruro de boro, tricloruro de boro, hipofosfito de sodio, hipofosfito de calcio, sales estannosas y estánnicas incluyendo sus cloruros (y haluros en general), óxidos, carboxilatos y especies de estaño modificadas orgánicas tales como catalizadores óxido de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño y dicarboxilato de dialquilestaño en general.

Una variación del método anterior es esterificar los ácidos de oxidación derivados de grasas animales y aceites vegetales con mono-oles tales como metanol y luego transesterificar los ésteres alquílicos de ácidos de oxidación con polioles primarios bajo condiciones de concentraciones de polioles primarios relativamente altas o relativamente bajas para obtener polioles secundarios similares preparados cuando se esterifican directamente los ácidos de oxidación con polioles primarios usando las mismas variaciones de concentración. Este método se muestra en Figs. 15A-B.

Una variación del método mostrado en Fig. 12 es realizar inicialmente la ozonólisis directa de ésteres alquílicos o específicamente los ésteres metílicos de

53

ácidos grasos (biodiseles). Este proceso aprovecha el hecho de que los ésteres metílicos de ácidos grasos tienen generalmente puntos de fusión más bajos que los correspondientes ácidos grasos y, por consiguiente, pueden mantenerse más fácilmente en el estado líquido para facilitar la transferencia de materiales antes de experimentar escisión oxidativa. La esterificación del principal éster (C₉) azelato /alcohol y ácidos de oxidación difuncionales y monofuncionales con un mono-ol originaría la mezcla mostrada de ésteres difuncionales y monofuncionales. En esta etapa existe la opción de convertir los polioles secundarios de pesos moleculares más bajos o más altos empleando relaciones altas o bajas de polioles primarios tales como glicerina, como se ilustra en Fig. 16.

Es bien sabido que polioles de éster pueden prepararse de la esterificación de diácidos individuales con polioles primarios tales como glicerina. No obstante, por lo que sabemos, los polioles secundarios de cadena corta que se derivarían de esterificar un diácido individual bajo condiciones de concentraciones de polioles primarios relativamente altas o concentraciones de polioles primarios relativamente bajas no se han utilizado para aplicaciones de poliuretano. Adicionalmente, hemos demostrado que no hay necesidad de fraccionar la mezcla de ácidos de oxidación individuales producido de ácidos grasos derivados de grasa animal o aceite vegetal en preparar polioles secundarios que producen espumas y revestimientos de alto desempeño. El hecho de que no se requiera fraccionar ácidos de oxidación derivados para estas aplicaciones representa una ventaja técnica y económica significativa para la presente invención. Además, la presencia de monoácidos en la mezcla de ácidos de oxidación provee una forma de controlar los pesos moleculares de los polioles secundarios para proporcionar restricciones deseadas en las viscosidades de polioles secundarios.

La presente invención puede brindar una o más ventajas o diferencias específicas sobre la ozonólisis a base de disolventes de ácidos grasos en la presencia de polioles primarios descritos en WO 2007/027223, (Solicitud Serial

No. US 2006/016022), presentada el 26 de abril de 2006, titulada Methods For Production Of Polyols From Oils And Their Use In The Production Of Polyesters And Polyurethanes. Una es que los polioles secundarios producidos por la presente invención tienen generalmente pesos moleculares más altos que los polioles secundarios producidos por la ozonólisis a base de disolventes bajo condiciones bajas de concentración de polioles primarios. Asimismo, si se desea, los diácidos y monoácidos producto pueden fraccionarse por destilación. Esto permitiría la formación de dioles de poliéster por esterificación de los diácidos con polioles primarios difuncionales evitando al mismo tiempo los efectos de la terminación de la cadena causados por la presencia de los monoácidos. Esto llevaría a la formación de polioles secundarios con una creciente separación entre los grupos hidroxilo terminales que pueden proporcionar aplicaciones ventajosas de espumas flexibles de polioli. Otra ventaja es que la ozonólisis oxidativa requiere únicamente un mol de ozono por mol de enlace doble versus 2 moles de ozono por mol de enlace doble en la ozonólisis a base de disolventes. Otra ventaja es que la ozonólisis oxidativa libre de disolventes se realiza actualmente en la industria, y hay significativamente menos riesgo en este, comparado con pasar mezclas de ozono y oxígeno a través de disolventes inflamables.

Otra variación de este método involucra la esterificación inicial de la mezcla de ácidos de oxidación obtenidos de la escisión oxidativa con mono-oles tales como metanol para formar sus ésteres alquílicos de ácidos de oxidación y luego amidificar la mezcla de ésteres alquílicos difuncionales y monofuncionales con alcoholes de amina tales como los mostrados en Fig. 17. De esta manera, la mezcla de polioles resultante constará exclusivamente de funcionalidad alcohol primario altamente reactivo. Un método alternativo de obtener la misma mezcla de ésteres alquílicos difuncionales y monofuncionales es iniciar con los ésteres alquílicos de ácidos grasos como se muestra en Figura 16.

Otra variación involucra la escisión oxidativa de alcoholes de amida de

55

ácidos grasos para preparar un rango de ácidos de hidroxiamida (específicamente ácido de beta-hidroxietilamida) como el principal componente en combinación con diácidos y monoácidos. El valor de la funcionalidad beta-hidroxietilamida es que proporcionan grupos hidroxilo primarios que son alrededor de 30 veces más reactivos en reacciones de esterificación que los grupos hidroxilo primarios normales. En consecuencia, estos grupos hidroxilo en ácidos de beta-hidroxietilamida acelerarán las tasas esterificación general de la mezcla de reacción representativa con ácidos carboxílicos durante la esterificación general de ácidos de hidroxiamida, diácidos y monoácidos con polioles primarios tales como glicerina, como se ilustra en Figura 18. Este método involucra la amidificación inicial de aceites vegetales (o grasas animales) tales como aceite de soya con alcanolaminas tales como dietanolamina o N-alquil etanolamina seguida por ozonólisis de esta mezcla de alcoholes de amida de ácidos grasos para producir alcoholes de amida y los diácidos y monoácidos esperados.

Método General para Preparar Polioles de Ésteres de Ácidos de Oxidación

En los siguientes ejemplos, mezclas de ácidos de oxidación difuncionales y monofuncionales simulados se usaron para preparar polioles de éster para ensayos en aplicaciones de espumas y revestimientos. Una mezcla de ácidos de oxidación simulados específicos usada para preparar polioles de éster fue la mezcla que se predijo resultaría de la ozonólisis oxidativa de aceite de soya. Como se muestra en la Tabla 4, esta composición específica se calculó determinando primero los moles de ácidos grasos individuales que incluían aceite de soya normal, calculando el número de moles de ácidos de ozono específicos que se obtendrán de cada ácido graso individual, y determinando el porcentaje en peso total de ácidos de ozono individuales que se obtendría si se hubiera realizado la ozonólisis oxidativa en esta composición de aceite de soya. Resultados similares se obtuvieron usando mezclas actuales de ácidos de oxidación para obtener polioles que se usaron para preparar varias espumas y

56

revestimientos.

Composición y Productos de Ozonólisis Oxidativa de Aceite de Soya					
	% en peso	MW	Moles	% Mol	
Ácido Constituyente					
Oleico	22.7	282.46	0.0804	22.41	
Linoleico	52.9	280.45	0.1886	52.59	
Linolénico	8	278.43	0.0287	8.01	
Palmitato	10.7	256.42	0.0417	11.63	
Estearato	4.5	284.48	0.0158	4.41	
Araquídico	0.6	312.53	0.0019	0.54	
Behénico	0.5	340.58	0.0015	0.41	
		Total=	0.3587	100.00	
1 Mol Aceite de Soya (SBO)	Moles	% Mol	MW	Peso	% en peso
Azelato	0.8301	32.99	188.22	62.09	41.60
Malonato	0.6861	27.27	104.06	28.38	19.01
Hexanoato	0.5259	20.90	116.16	24.28	16.27
Nonanoato	0.2241	8.91	158.24	14.09	9.44
Propionato	0.0801	3.18	74.08	2.36	1.58
Palmitato	0.1163	4.62	256.42	11.86	7.94
Estearato	0.0441	1.75	284.48	4.99	3.34
Araquidato	0.0054	0.21	312.53	0.66	0.45
Behenato	0.0041	0.16	340.58	0.55	0.37
Total =	2.5162	100.00		149.26	100.00

Ejemplo 16

Poliol de Éster de Alto Valor Hidroxilo (Típico para Aplicaciones de Espumas Rígidas)

Ácidos de ozono simulados (como se describe anteriormente) de aceite de soya con distribución normal de ácido graso (223.73g; 2.4046 moles de ácido carboxílico) se mezclaron con glicerina (88.58g; 0.9619 moles de glicerina; 2.8857 moles OH), sorbitol (87.61g; 0.4809 moles sorbitol; 2.8854 moles OH), triacetina (52.50g; 0.2406 moles triacetina), e hipofosfito de calcio (11.31 g) en un matraz de

57

fondo redondo. La relación de hidroxilo a ácido carboxílico de esta composición es 2.40. La mezcla se calentó inicialmente a una temperatura interna de 140°C usando agitación magnética durante 1.5 horas recogiendo al mismo tiempo el agua generada durante la esterificación en un tubo de Barrett. Con el fin de llevar la esterificación a cerca de su culminación, la mezcla se calentó entonces a 190°C durante 5 horas bajo presión atmosférica, luego de lo cual la presión se bajó durante 3 horas a 45 Torr a 190°C y se mantuvo durante 11 horas. El aceite resultante se disolvió en 1 litro de acetonitrilo, se secó con sulfato de magnesio, se filtró a través de un filtro de fritas gruesa que contenía celita, y el disolvente se retiró aplicando una presión de 90 Torr a 60°C durante 2.5 horas. Se obtuvo un peso final de 365.20g de polioliol, resultante en un rendimiento de 89.3%. El análisis del polioliol reveló un valor hidroxilo (HV - *hydroxyl value*) de 376, un valor de ácido (AV - *acid value*) de 2.1, un pico principal (MP - *major peak*) de cromatografía de permeabilidad en gel (GPC - *gel permeation chromatography*) a 917, y una viscosidad a 25 °C de 1160 cP.

Ejemplo 17

Polioliol de Éster con Valor Hidroxilo Medio (Típico para Aplicaciones de Revestimientos)

Anhídrido isobutírico (26.07g; 0.1648 moles; 0.3296 moles equivalentes de carboxílico) se mezcló con glicerina (71.18g; 0.7729 moles glicerina; 2.3187 moles OH) e hipofosfito de calcio (7.70g) en un matraz de fondo redondo. La mezcla se llevó a una temperatura interna de 140°C durante 1 hora empleando agitación mecánica. Se utilizaron ácidos de ozono simulado (como se describe más arriba) de aceite de soya con distribución normal de ácidos grasos excluyendo al mismo tiempo el ácido malónico debido a su descarboxilación potencial (184.15g; 1.6861 moles de ácido carboxílico) y 2-metil-1,3-propanodiol (29.75g; 0.3301 moles de propanodiol; 0.6602 moles OH) se agregaron entonces al matraz. La relación de

hidroxilo a ácido carboxílico de esta composición fue de 1.48. Usando un aparato de destilación de paso corto, la mezcla se calentó a una temperatura interna de 140°C durante 1 hora, recogiendo al mismo tiempo el agua de la esterificación. Con el fin de llevar la esterificación a cerca de su culminación, la mezcla se calentó entonces a 180°C durante 5 horas a presión atmosférica. Se bajó la presión usando un vacío de aspiradora a 180°C y se mantuvo durante 4 horas, seguida por vacío de aspiradora a 190°C durante 1 hora. El aceite resultante se filtró en caliente a través de un filtro de membrana de nylon de 0.45µm para retirar el catalizador. Se obtuvo un peso final de 204.01 g de poliol, experimentando simultáneamente alguna pérdida durante la transferencia y la filtración. El análisis del poliol reveló un valor hidroxilo (HV) de 186, un valor de ácido (AV) de 2.9, un pico principal (MP) de cromatografía de permeabilidad en gel (GPC) a 1447, y una viscosidad a 25°C de 529 cP.

Ejemplo 18

Poliol de Éster con Bajo Valor Hidroxilo (Típico para Aplicaciones de Espumas Flexibles)

Anhídrido isobutírico (12.55g; 0.0793 moles; 0.1586 moles de ácido carboxílico) se mezcló con glicerina (55.90g; 0.6070 moles de glicerina; 1.8210 moles OH) e hipofosfito de calcio (6.56g) en un matraz de fondo redondo. La mezcla se llevó a una temperatura interna de 140°C durante 1 hora usando agitación mecánica. Se utilizaron ácidos de ozono simulado (como se describe más arriba) de distribución normal de ácidos grasos excluyendo al mismo tiempo el ácido malónico debido a su descarboxilación potencial (185.34g; 1.7004 moles de ácido carboxílico) y 2-metil-1,3-propanodiol (9.81g; 0.1088 moles de propanodiol; 0.2176 moles OH) se agregaron entonces al matraz. La relación de hidroxilo a ácido carboxílico de esta composición fue de 1.10. Usando un aparato de destilación de paso corto, la mezcla se calentó a una temperatura interna de

59

140°C durante 1 hora recogiendo simultáneamente el agua de la esterificación. Con el fin de llevar la esterificación a cerca de la culminación, la mezcla se calentó entonces a 180°C durante 5 horas a presión atmosférica. Se bajó la presión usando vacío de aspiradora a 180°C y se mantuvo durante 4 horas, seguida por vacío de aspiradora a 190°C durante 1 hora y a 195°C durante 4 horas. El aceite resultante se disolvió en 250 mL de acetato de etilo y se filtró a través de un filtro de membrana nylon de 0.45 micrones para retirar el catalizador. Se retiró entonces el disolvente aplicando un vacío de 90 Torr a 60°C para obtener un peso final de 194.98g de poliol experimentando al mismo tiempo alguna pérdida durante la transferencia y la filtración. El análisis del poliol reveló un valor hidroxilo (HV) de 73.2, un valor de ácido (AV) de 0.63, un pico principal (MP) de cromatografía de permeabilidad en gel (GPC) a >8500, y una viscosidad a 25°C de 2252 cP.

Tabla 5 ilustra valores hidroxilo típicos de poliol de éster y pesos moleculares GPC obtenidos para tres rangos de relaciones de hidroxilo/ácido.

Tabla 5

Propiedades Típicas del Poliol			
Relaciones OH/Ácido	>1-1.1	1.2-1.9	>2.0
Valores Hidroxilo	20-170	170-290	290+
MP Peso Molecular	>2500	1100-2500	100-1100

Ejemplo 19

Desempeños del Poliol de Éster en Aplicaciones de Poliuretano

Los datos presentados en la Tabla 6 muestran que un poliol con un elevado valor hidroxilo de Ejemplo 16 produjo una espuma rígida de poliuretano de alta calidad que tenía propiedades similares a la de una espuma rígida de poliuretano formulada de un poliol comercial (Jeffol SG 360). Las espumas rígidas se utilizan

60

principalmente en aplicaciones de aislamiento térmico.

Tabla 6

	Espuma de Polioli Comercial	Espuma del Polioli del Ejemplo 16
Polioli para Espuma Rígida		
Jeffol SG 360	20	0
Polioli para Espuma Rígida (Ejemplo 16)	0	16
Glicerina	0	4
% Polioli (Ejemplo 16)	0	100
Índice Isocianato	1.05	1.05
Densidad de subida libre, pcf	2.50	2.40
Comentarios	No Encogimiento a 120°C	No Encogimiento a 120°C
Resistencia a la Compresión @ Cedencia, psi	27.8±5.1	25.2±1.8
Deformación a la Compresión @ Cedencia, psi	3.5±0.2	3.5±0.3

Los datos presentados en la Tabla 7 muestran el desempeño de un polioli con bajo valor hidroxilo del Ejemplo 18 usado para preparar espumas flexibles de poliuretano, comparadas con espuma flexible de poliuretano preparada de un polioli comercial para espuma flexible (Poly G 85-29). Puede observarse que estos dos polioles tienen propiedades similares, mientras que el polioli de la presente invención tiene una menor resiliencia que la espuma flexible obtenida de los polioles comerciales para espuma flexible, lo cual indica que este polioli tiene un uso potencial en aplicaciones de espumas viscoelásticas (con memoria).

Tabla 7

Poliol para Espuma Flexible	Espuma de Poliol Comercial	Espuma de Poliol del Ejemplo 18	Espuma de Poliol del Ejemplo 18	Espuma de Poliol del Ejemplo 18
Poly G 85-29	100	22.5	14.063	5.625
Poliol para Espuma Flexible (Ejemplo 18)	0	5.625	14.063	22.5
% Polioli (Ejemplo 18)	0	20	50	80
Indice Isocianato	0.98	0.98	0.98	0.98
Propiedades				
Densidad de subida libre, pcf	3.73	3.55	3.9	4.1
Límite de Elasticidad, psi	21.4±0.4	23.9±1.5	25.5±0.7	36.6±1.4
Alargamiento a la rotura, %	184.1±11.1	125.0±10.7	87.6±10.9	74.7±0.9
Resiliencia, Bola (25.4mm) Rebote,%	48.9±1.8	35.4±1.8	21.4±0.9	14.1±1.6

Los datos presentados en la Tabla 8 muestran que un polioli con valor hidroxilo medio del Ejemplo 17 produjo un revestimiento de poliuretano de alta calidad que proporcionó una combinación de propiedades deseadas del revestimiento.

Tabla 8

Resultados de los Revestimientos	Revestimiento 1	Revestimiento 2	Revestimiento 3
Polioli para Revestimientos (Ejemplo 17)	2.5	2.55	2.07
% de Polioli (Ejemplo 17)	100	100	100
Dilaurato de Dibutilestano	0.02	0.02	0.02
Tolonato HDT-LV2	1.62	1.8	0.5
Desmodur L67BA	0	0	2.4
NCO:OH	1.1	1.20	1.10
Resistencia de Lápiz	B	HB	2H
Brillo 20° : 60°	93.5:105.2	89.5:113.4	99.1:117.8
Frotamientos Dobles con Metil Etil Cetona	50+	38	50+
Todos los revestimientos se calentaron 30 minutos a 180°C y tenían un espesor de 2 mils sobre acero			

Aunque las formas de la invención divulgadas en esta especificación

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un éster, método que incluye:

escindir oxidativamente un ácido graso insaturado derivado de un bioaceite, de manera que sustancialmente todos los enlaces dobles carbono-carbono se convierten a grupos ácido carboxílico para formar un ácido de oxidación; y

esterificar el ácido de oxidación con un poliol primario para formar un poliol secundario o con un monoalcohol para formar un éster alquílico de ácido carboxílico.

2. El método de la reivindicación 1 que incluye además amidificar el poliol secundario o el éster alquílico de ácido carboxílico.

3. El método de la reivindicación 2 en donde el poliol secundario o el éster alquílico de ácido carboxílico se amidifica con un alcohol de amina.

4. El método de la reivindicación 1 que incluye además transesterificar el poliol secundario o el éster alquílico de ácido carboxílico con un poliol primario.

5. El método de la reivindicación 1 en donde el ácido graso se escinde oxidativamente por ozonólisis oxidativa.

6. El método de la reivindicación 1 en donde el ácido graso se escinde oxidativamente en la ausencia de un disolvente.

7. El método de la reivindicación 1 en donde el ácido graso se escinde oxidativamente en la presencia de un disolvente.

8. El método de la reivindicación 1 en donde una mezcla de por lo menos dos ácidos grasos insaturados diferentes se escinden oxidativamente formando una

mezcla de ácidos de oxidación.

9. El método de la reivindicación 8 que incluye además fraccionar la mezcla de ácidos de oxidación antes de esterificar el ácido carboxílico.

10. El método de la reivindicación 1 en donde una relación de concentración de grupos hidroxilo totales a una concentración de grupos carboxilo está en un rango de alrededor de 1.01 a alrededor de 1.1.

11. El método de la reivindicación 1 en donde una relación de concentración de grupos hidroxilo totales a una concentración de grupos carboxilo está en un rango de alrededor de 1.2 a alrededor de 1.9.

12. El método de la reivindicación 1 en donde una relación de concentración de grupos hidroxilo totales a una concentración de grupos carboxilo está en un rango de alrededor de 2 a alrededor de 12.

13. El método de la reivindicación 1 en donde el ácido de oxidación se esterifica en la presencia de un catalizador.

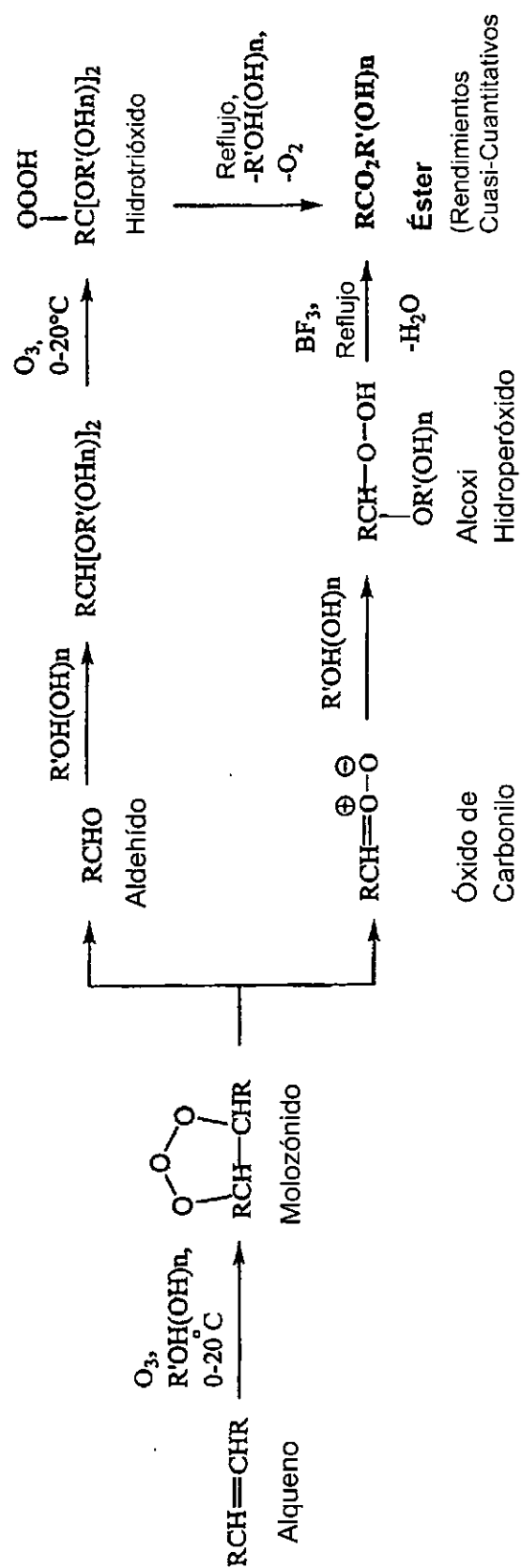
14. El método de la reivindicación 12 en donde el catalizador es ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, trifluoruro de boro, tricloruro de boro, hipofosfito de sodio, hipofosfito de calcio, sales estannosas, sales estánnicas, o combinaciones de los anteriores.

15. El método de la reivindicación 1 en donde el ácido carboxílico se esterifica con el poliol primario y en donde el poliol primario es un alditol, sorbitol, 1,4-butanodiol, glicerina, monoacetina, diacetina, pentaeritritol, trimetilolpropano, neopentil glicol, 2-metilpropano-1,3-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, etano-1,2-diol, monosacárido, disacárido, o mezclas de los anteriores.

16. El método de la reivindicación 1 en donde el ácido de oxidación se esterifica en la presencia de un disolvente.

65

17. El método de la reivindicación 1 en donde el ácido de oxidación se esterifica en la ausencia de un disolvente.
18. El método de la reivindicación 1 en donde el ácido graso es un éster de ácido graso o una amida de ácido graso.
19. El método de la reivindicación 18 en donde el ácido graso es el éster de ácido graso y en donde el éster de ácido graso es un alcohol de éster de ácido graso.
20. El método de la reivindicación 18 en donde el ácido graso es la amida de ácido graso y en donde la amida de ácido graso es un alcohol de amida de ácido graso.



Notas: BF_3 se usa generalmente como catalizador en la reacción del aldehído con $\text{R}'\text{OH}(\text{OH})_n$ en la ruta superior.

El producto final es generalmente un poliol de éster, $\text{RCO}_2\text{R}'(\text{OH})_n$.

FIGURA 2

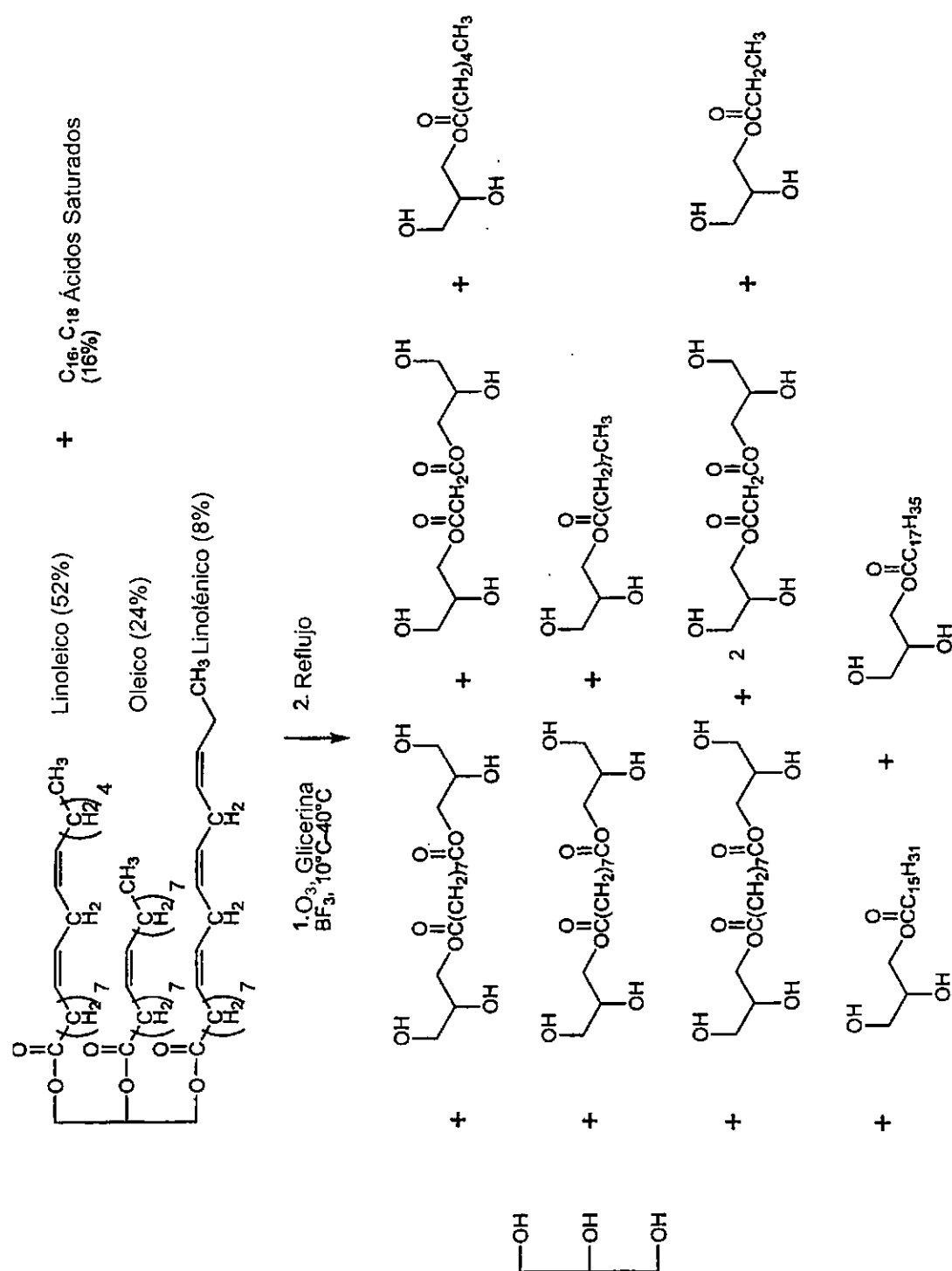


FIGURA 3

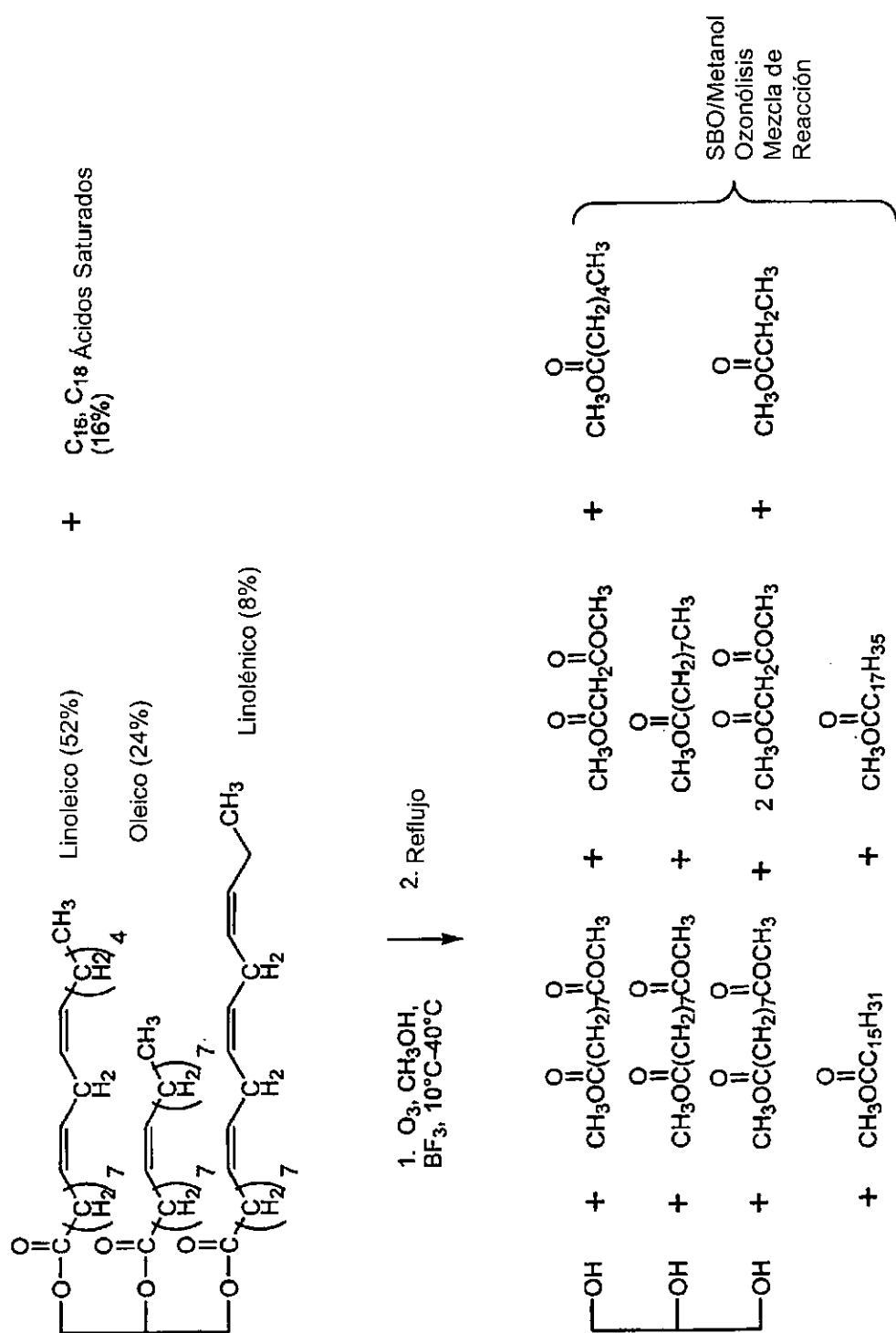


FIGURA 4

70

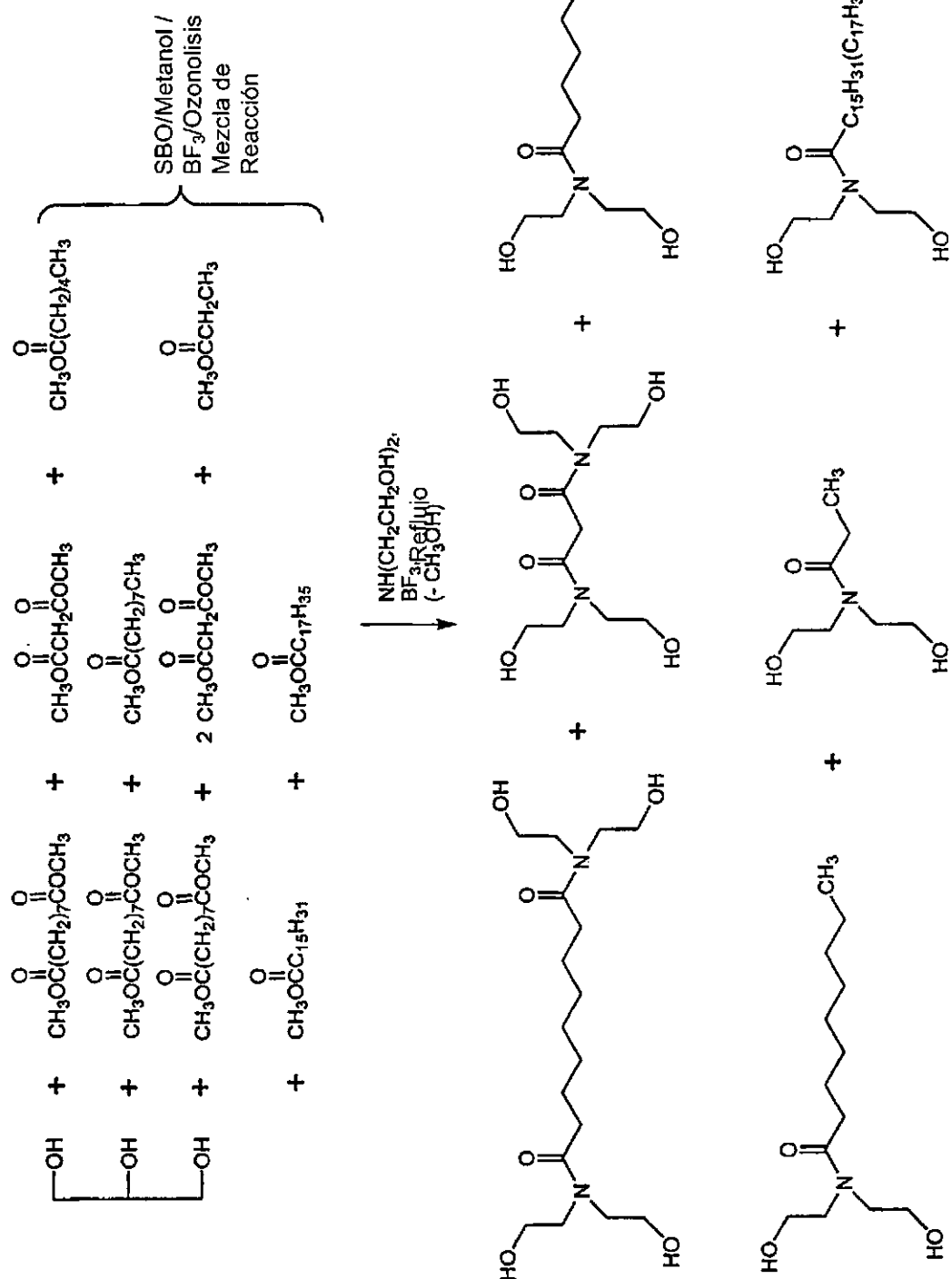


FIGURA 5

71

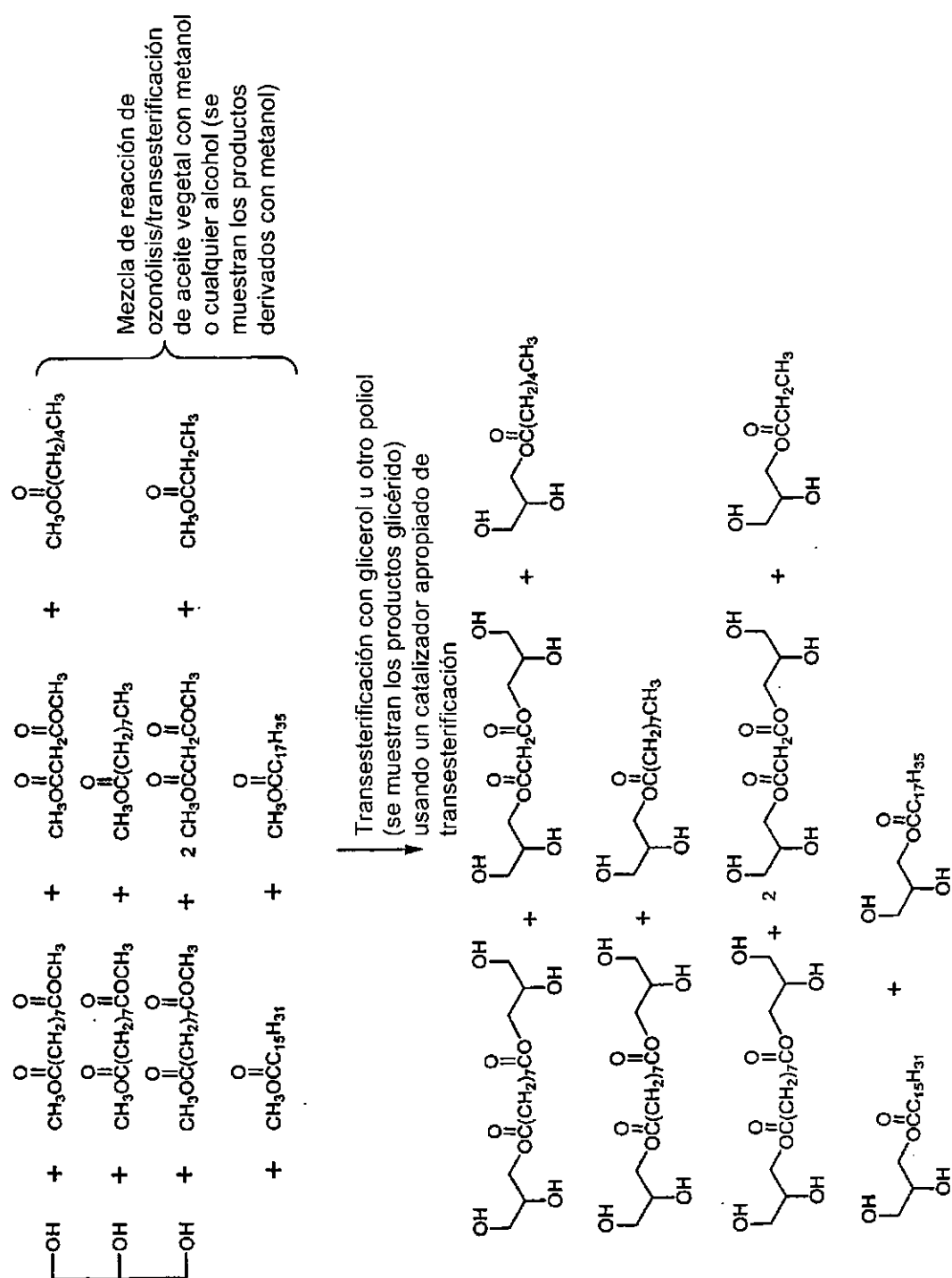


FIGURA 6

72

23

Amidificación Directa de Aceite de Soya

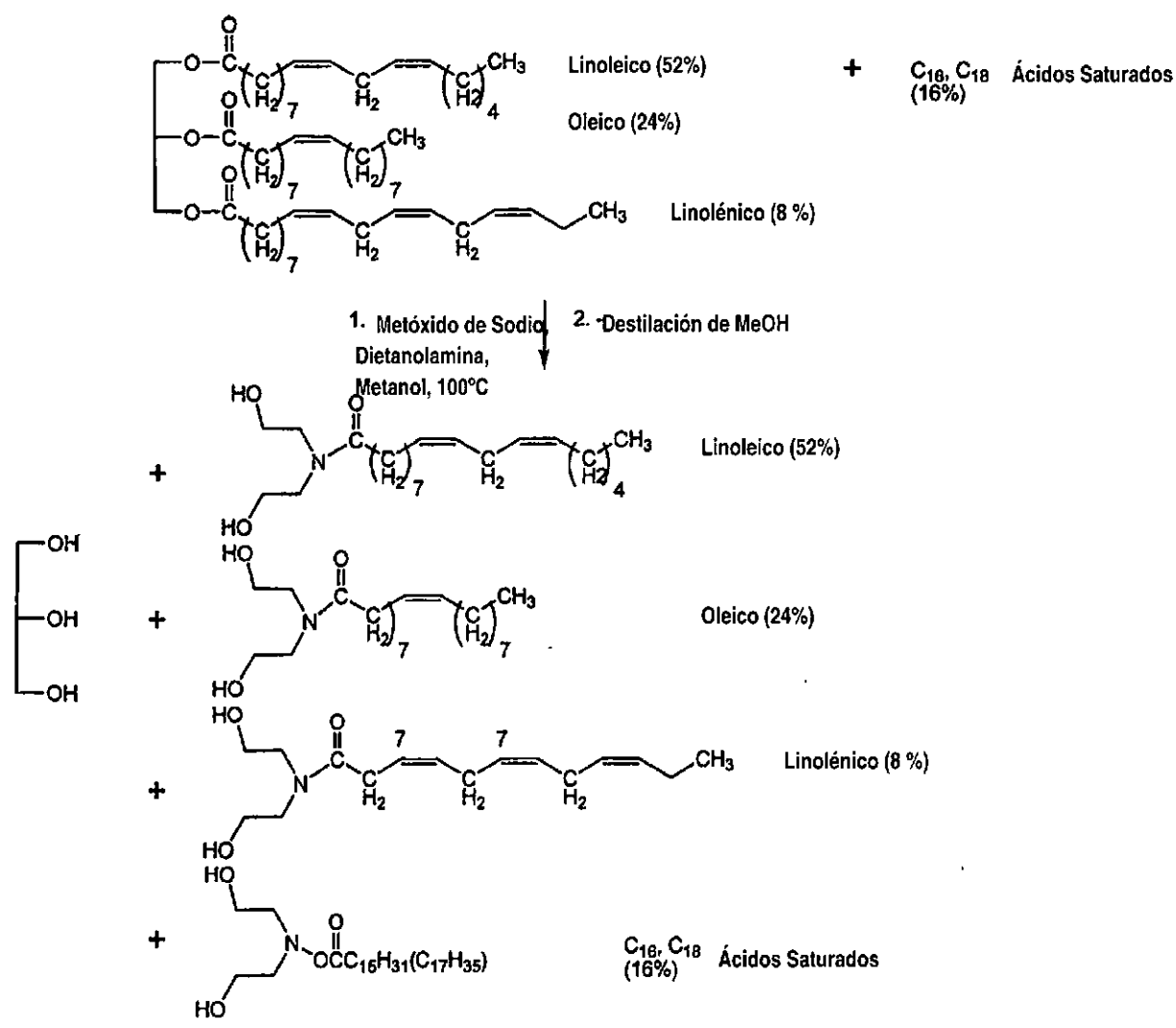


FIGURA 7

74

Transesterificación de Aceite de Soya

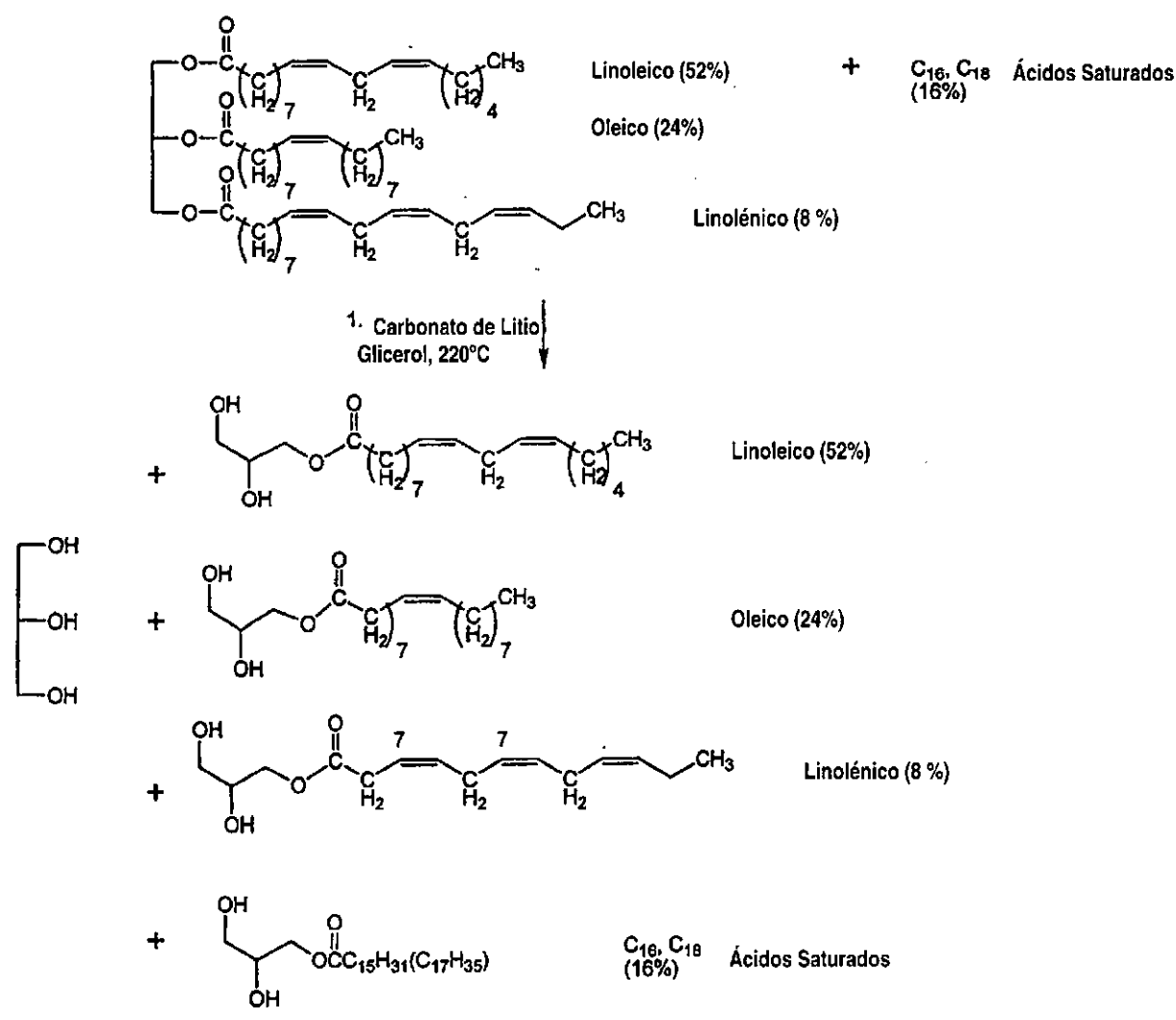
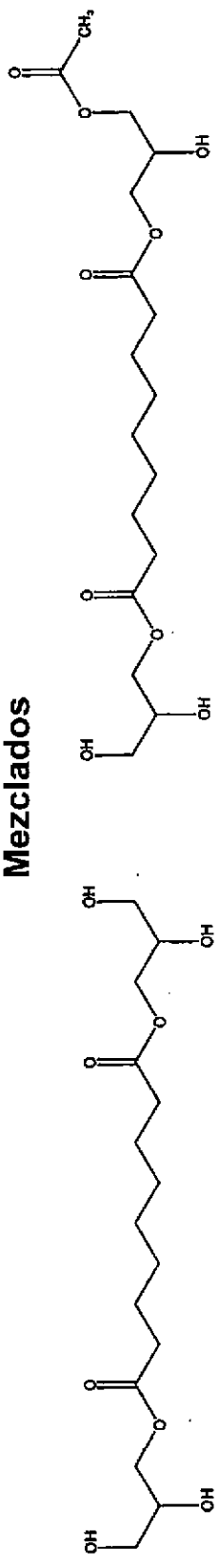


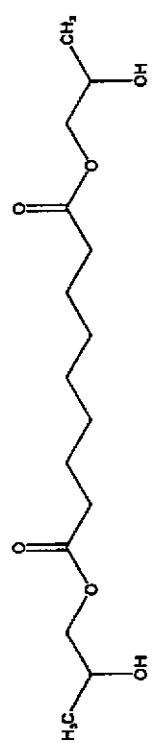
FIGURA 8

Principales Componentes Azelaicos (C₉) en Polioles de Éster de Aceite de Soya y Polioles Mezclados

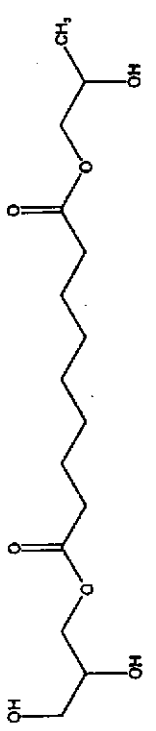


Bis(1-Monoglicérido) Azelaico
Funcionalidad = 4

Bis(1-Monoglicérido) Azelaico Taponado con Acetato
Funcionalidad = 3



Bis(1-Propilen Glicol Éster)
Funcionalidad = 2



Éster 1-Propilen Glicol 1-Monoglicérido Azelaico Híbrido
Funcionalidad = 3

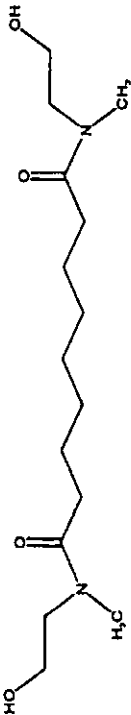
FIGURA 9

75

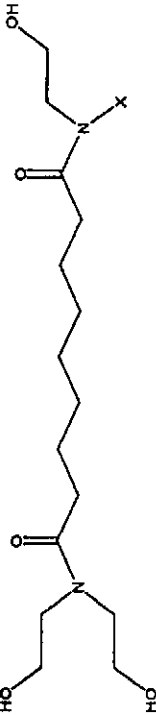
Polioles de Amida Azelaica y Polioles de Amida Híbrida



Bis(Dietanolamida) Azelaica
Funcionalidad = 4

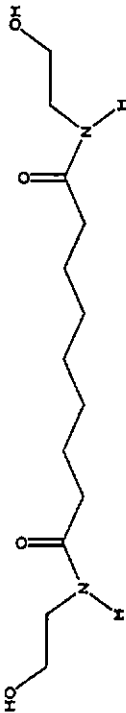


Bis(N-Metiletanolamida) Azelaica
Funcionalidad = 2



Dietanolamida Azelaica Híbrida XXX

Bis(N-Etiletanolamida) Azelaica
Funcionalidad = 2

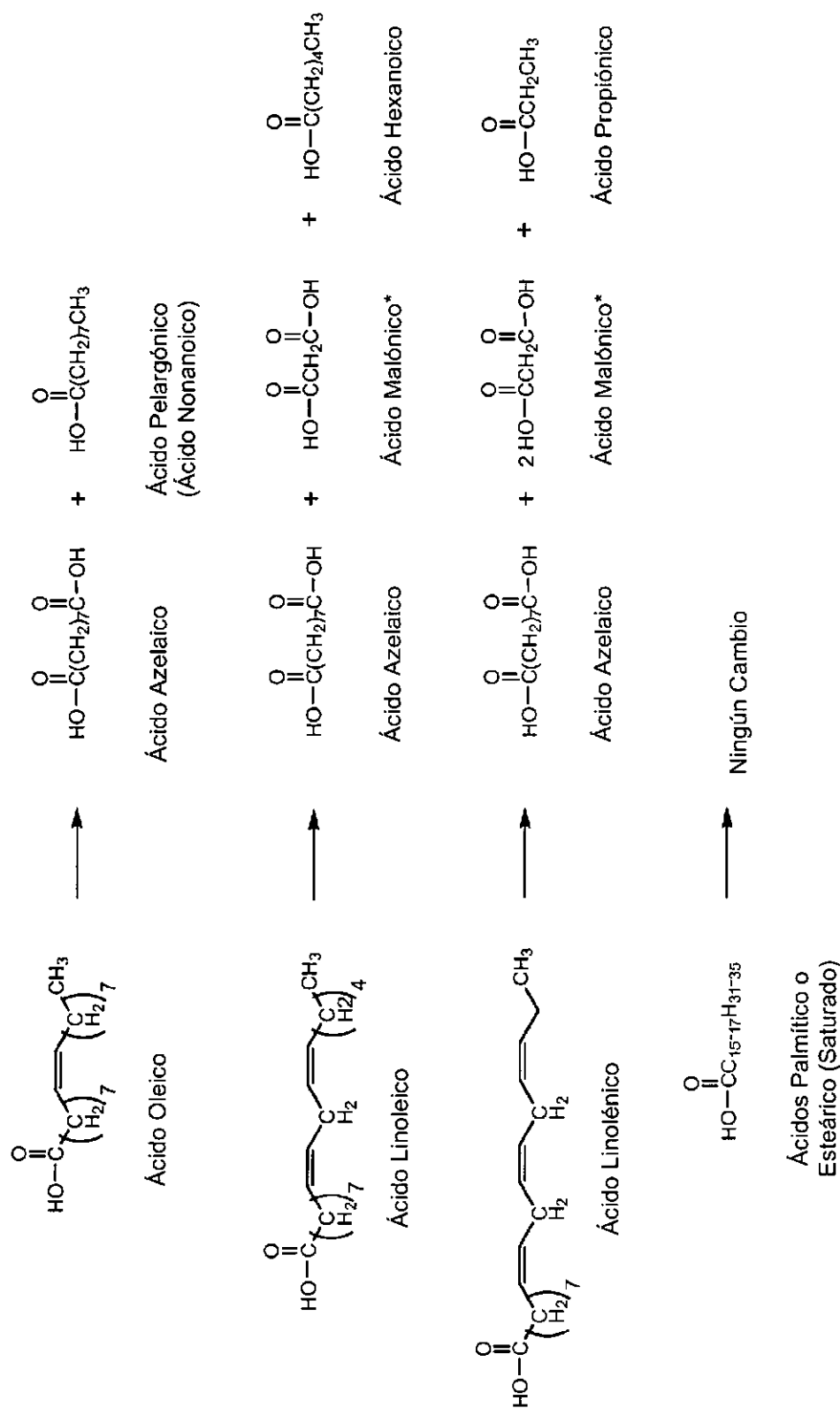


Bis(Etanolamida) Azelaica
Funcionalidad = 2

FIGURA 10

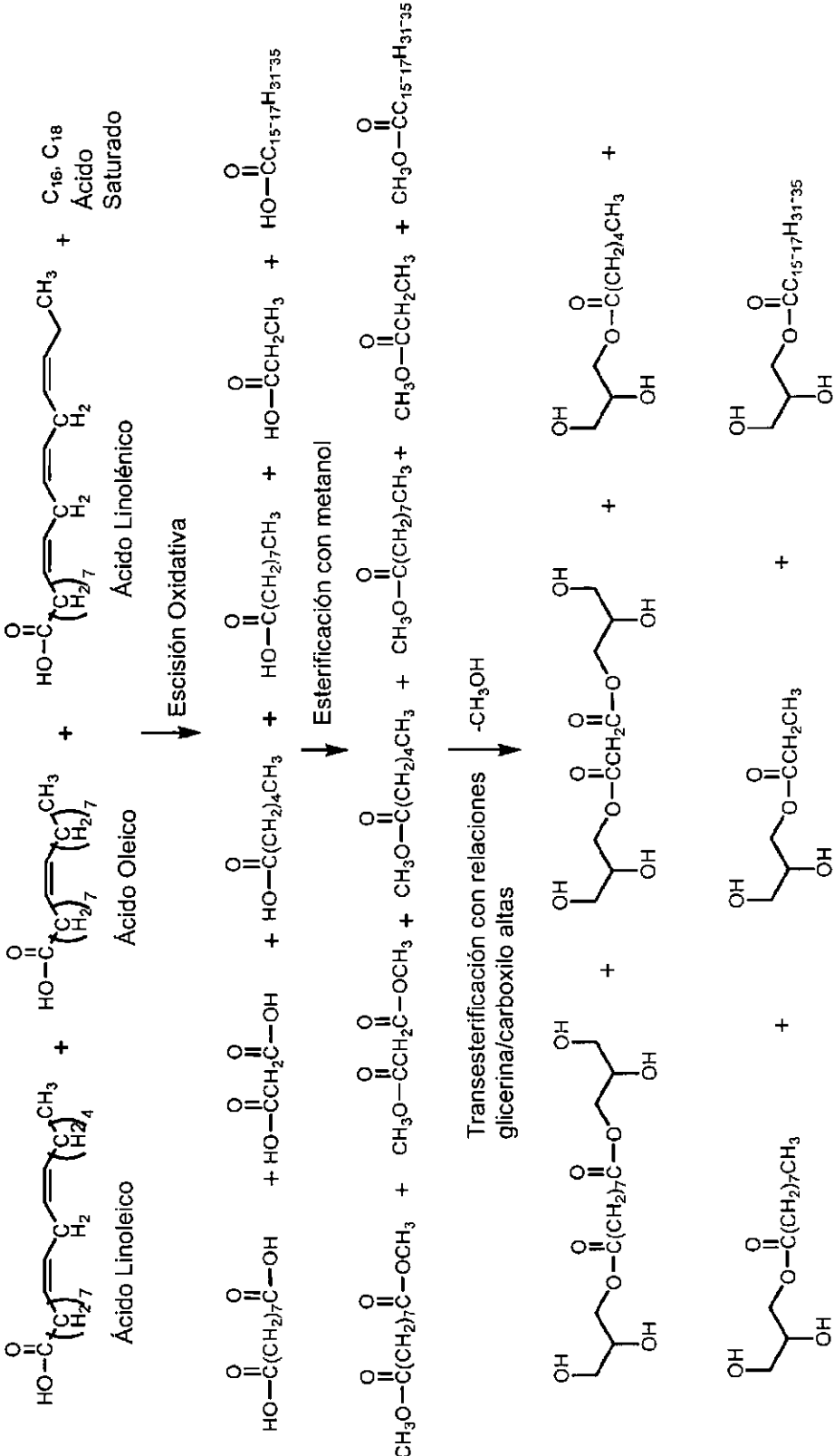
76

Figura 12. Ácidos de Oxidación Específicos Formados por Escisión Oxidativa de Ácidos Grasos



* El ácido malónico se descarboxilará para formar ácido acético y dióxido de carbono si las temperaturas de reacción exceden aproximadamente 90°C

Figura 15A. Escisión Oxidativa de Ácidos Grasos para Formar Ácidos de Oxidación, Seguida por Esterificación con Metanol y Transesterificación con Glicerina bajo Relaciones Carboxilo/Carboxilo Relativamente Altas



84

Figura 17. Escisión Oxidativa de Componentes Típicos de Ácido Graso para Formar Ácidos de Oxidación, Seguida por Esterificación con Metanol y Amidificación con Dietanolamina

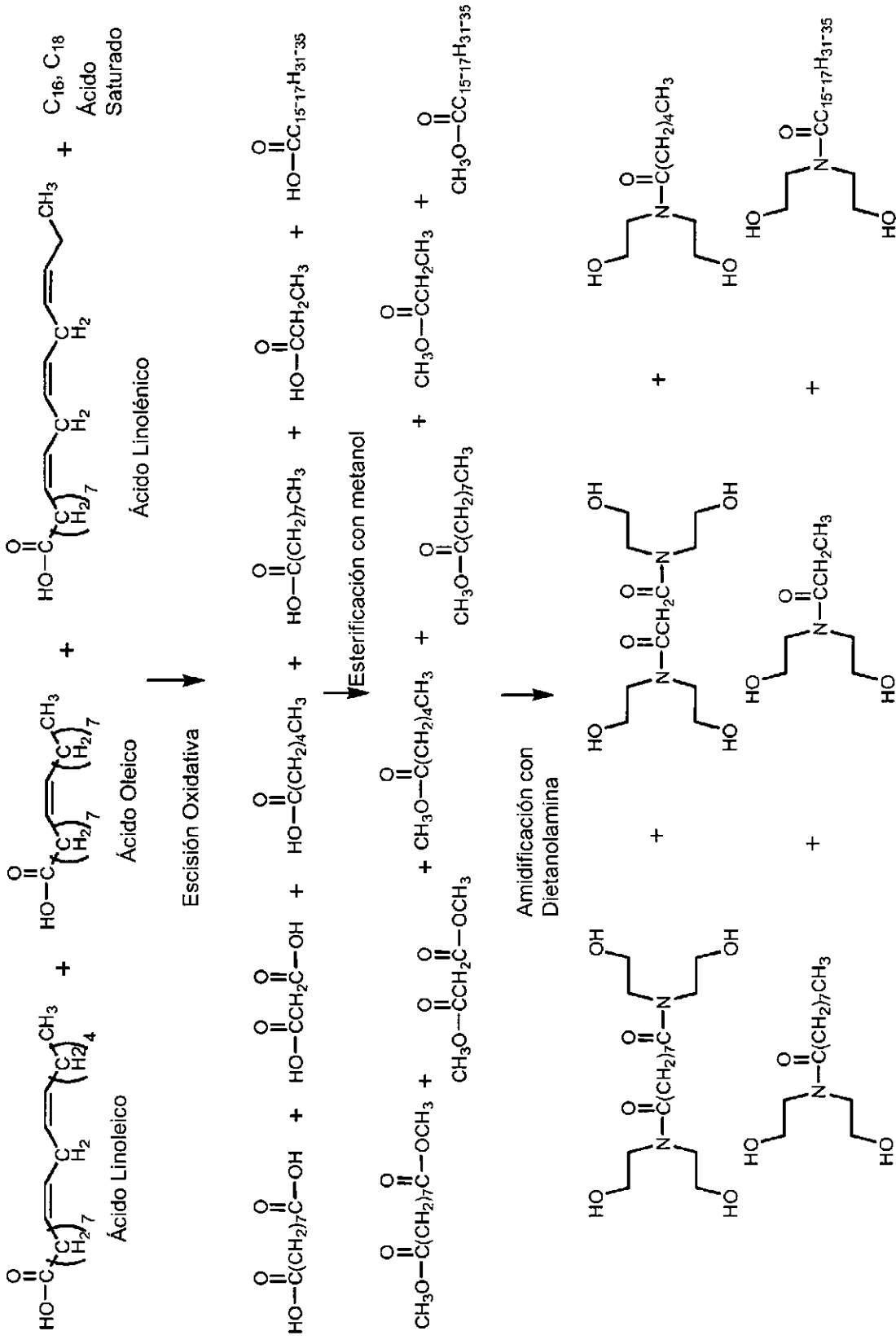
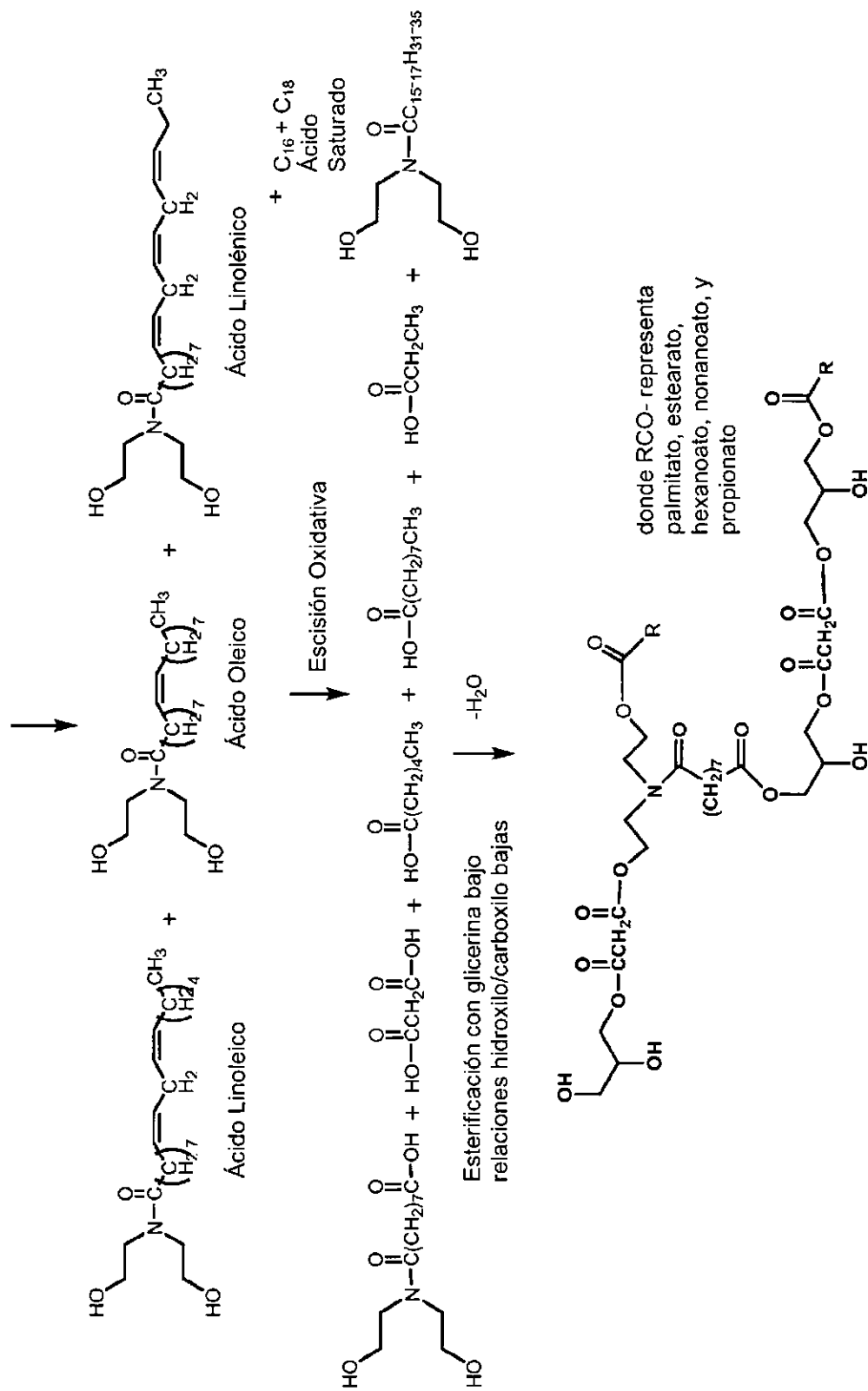


Figura 18. Amidificación Inicial de Triglicéridos o Ácidos Grasos, Seguida por Escisión Oxidativa y Esterificación con Glicerina bajo Relaciones Hidroxilo/Carboxilo Bajas



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2009/069932

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C67/03 C07C67/333 C11C3/00 C11C3/02
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C C11C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/027223 A2 (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE [US]; UNITED SOYBEAN BOARD [US]; BENECKE H) 8 March 2007 (2007-03-08) cited in the application	1-5, 7, 8, 10-20
Y	page 15, line 14; examples page 8, line 23	9
X	WO 2006/093874 A2 (UNIV MICHIGAN STATE [US]; BIOPLASTIC POLYMERS AND COMPOS [US]; NARAYAN) 8 September 2006 (2006-09-08) paragraphs [0023], [0 26], [0 35]	1-8, 10-20
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 May 2010

Date of mailing of the international search report

10/06/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patonlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pérez Carlón, Raquel

87

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2009/069932

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	J-L SEBEDIO ET AL: "Comparison of the reaction products of oleic acid ozonized in BC13-, HCl- and BF3-MeOH media" CHEMISTRY AND PHYSICS OF LIPIDS, LIMERICK, IR LNKD- DOI:10.1016/0009-3084(84)90029-X, vol. 35, 1 January 1984 (1984-01-01), pages 21-28, XP002417002 ISSN: 0009-3084 Materials and Methods; page 23 -----	1,5,7,8, 10-14,16
Y	"Literature review, reaction of oleic acid with gas oxidants; references"; "chapter III" In: D. L. Sparks, Jr.: "Oxidation of lipids in a supercritical-fluid medium" May 2008 (2008-05), Mississippi State University, Mississippi (US), XP002583851, pages 33-40, 68 pages 33-34 -----	9

88

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2009/069932

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
W0 2007027223 A2	08-03-2007	CA 2605527 A1	08-03-2007
		EP 1883690 A2	06-02-2008
		JP 2008539263 T	13-11-2008
		KR 20080023290 A	13-03-2008
		US 2009216040 A1	27-08-2009
W0 2006093874 A2	08-09-2006	CA 2599593 A1	08-09-2006
		EP 1861351 A2	05-12-2007

89

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N° de solicitud:		(51) Int Cl: C07C 067/003	
22) Fecha de solicitud:		(71) Solicitante(s) BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE	
(30) Prioridad	(31) Prioridad 61/141,879	(32) Fecha 31/12/2008	(33) País US
		(72) Inventor(es) HERMAN PAUL BENECKE DANIEL B. GARBARK	
		(74) Apoderado: LUZ CLEMENCIA DE PAEZ	
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 31/07/2011		(87) Publicación internacional	
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		Fecha: 08/07/2010	
Fecha de presentación de la solicitud: 31/12/2009		N° publicación: WO 2010/078505 A8	
No. de solicitud PCT/US2009/069932			
(54) Titulo: PREPARACIÓN DE ÉSTERES Y POLIOLES POR ESCISIÓN OXIDATIVA INICIAL DE ÁCIDOS GRASOS, SEGUIDA POR REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN			

Resumen:

Métodos para convertir ácidos grasos insaturados derivados de bioaceites en ésteres altamente funcionalizados, polioles de éster, amidas, y polioles de amida. Los productos pueden usarse para fabricar películas y espumas de poliuretano y poliéster.

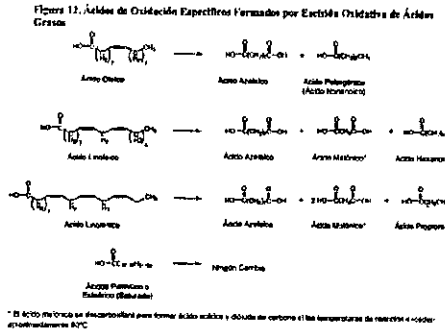
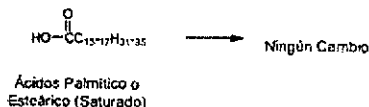
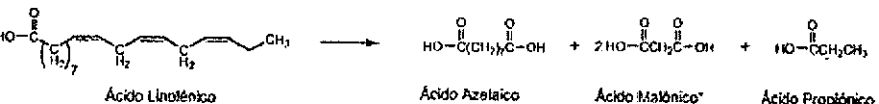
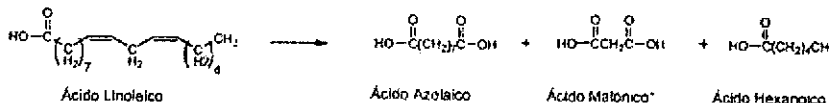
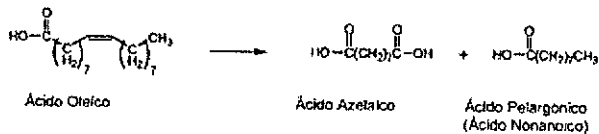


Figura 12. Ácidos de Oxidación Específicos Formados por Escisión Oxidativa de Ácidos Grasos



El ácido malónico se descarboxilará para formar ácido acético y dióxido de carbono si las temperaturas de reacción exceden aproximadamente 90°C

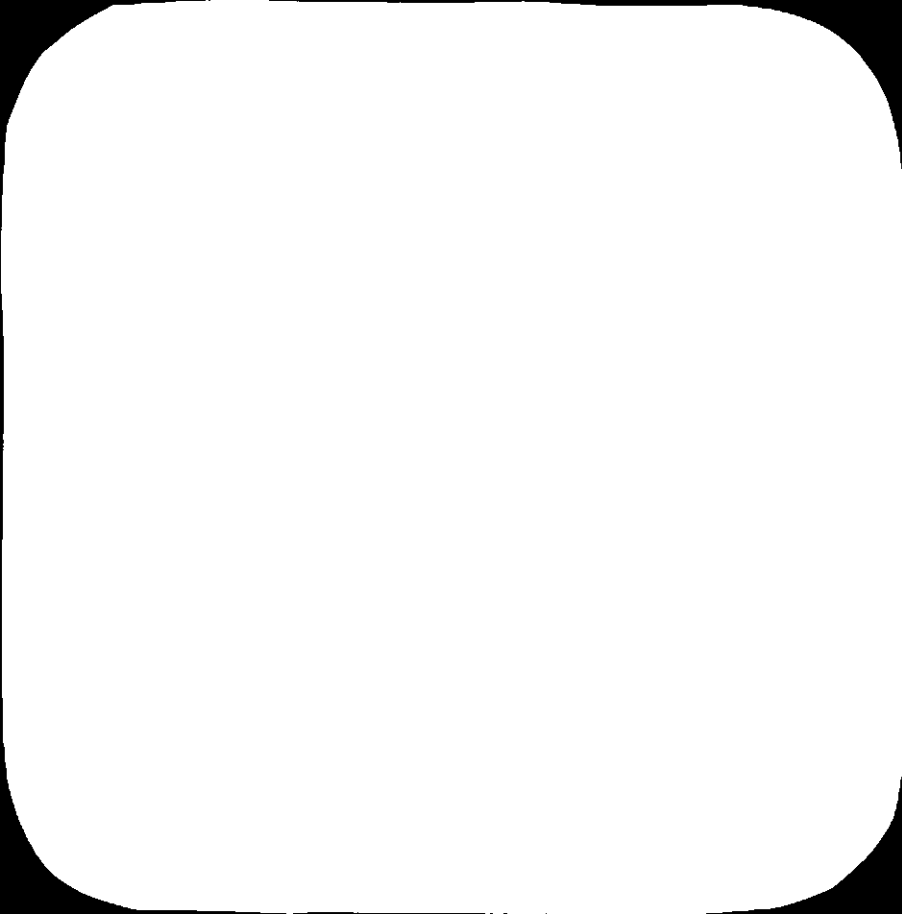
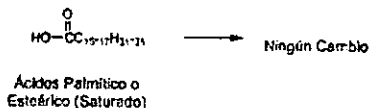
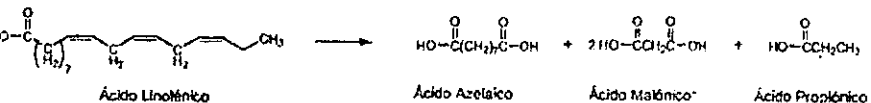
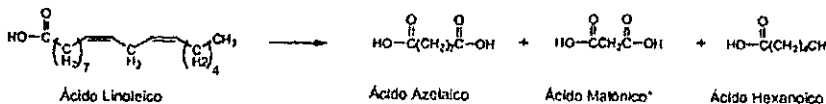
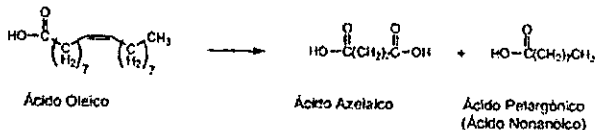
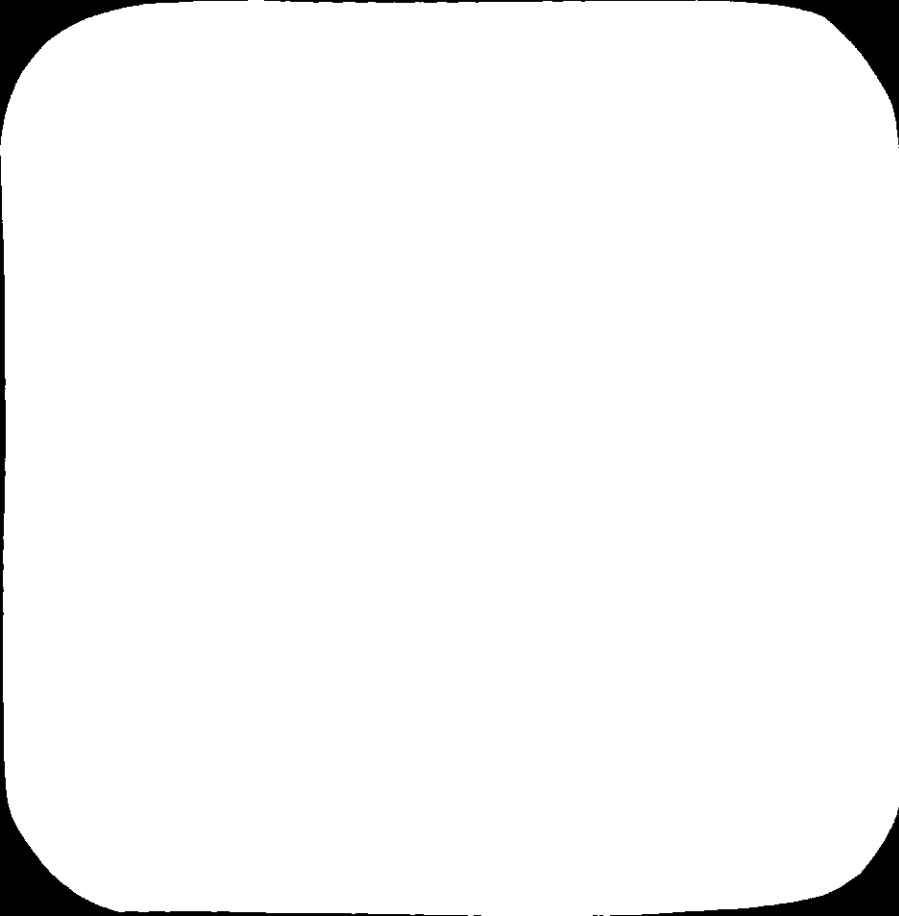
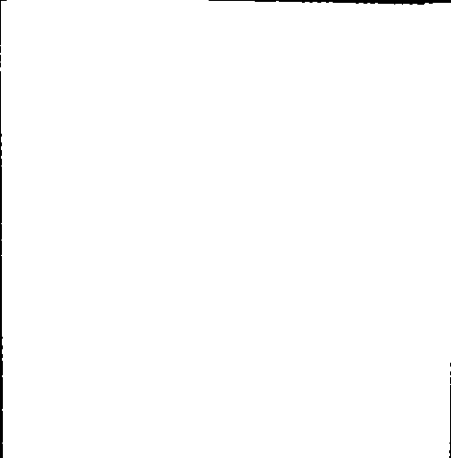


Figura 12. Ácidos de Oxidación Específicos Formados por Escisión Oxidativa de Ácidos Grasos



El ácido malónico se descarboxilará para formar ácido acético y dióxido de carbono si las temperaturas de reacción exceden aproximadamente 80°C





SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0071569

Bogotá D.C., Julio 25 de 2011 - 16:38:15

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS

NI 860.041.367

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	185802120	25/07/2011	47.698.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO		
1	50005-01-02	PRORROGAS Y RENOVACIONES	30	PRORROGAS Y RENOVACIONES	819.000.00	819.000.00
					\$819.000.00	

SON: **OCHOCIENTOS DIECINUEVE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-095599-00000-0000

Fecha: 2011-07-29 14:23:53 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eje: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 94

COLD: 00851-841-002-S

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C. - Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Julio 25 de 2011 - 16:38:31

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

9243



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0071592

Bogotá D.C., Julio 25 de 2011 - 16:38:15

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS

NI 860.041.367

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	185802120	25/07/2011	47.698.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	1.000.00	1.000.00
				\$1.000.00

SON: **MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-095599- -00000-0000

Fecha: 2011-07-29 14:23:53 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eva: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 94

Cau: 00851-841-002-5

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870254 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Julio 25 de 2011 - 16:38:32

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

9344



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0071593

Bogotá D.C., Julio 25 de 2011 - 16:38:15

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS

NI 860.041.367

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	185802120	25/07/2011	47.698.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	VR. UNDITARIO	VR. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	1.000.00	1.000.00
				\$1.000.00

SON: **MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-095599-00000-0000

Fecha: 2011-07-29 14:23:53
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 94

COWO: 00851-841-002-S

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910105 Call Center: (571) 6513240

Julio 25 de 2011 - 16:38:33

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

94 95



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0071603

Bogotá D.C., Julio 25 de 2011 - 16:38:15

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS

NI 860.041.367

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	185802120	25/07/2011	47.698.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	20.000.00	20.000.00
				\$20.000.00

SON: **VEINTE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-095599- -00000-0000

Fecha: 2011-07-29 14:23:53 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 94

COCO: 00351-841-002-S

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C. - Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Julio 25 de 2011 - 16:38:33



No. 11-095599- -00000-0000

Fecha: 2011-07-29 14:23:53 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 94



PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

☐	Indicación que se solicita una patente.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☒	Indicación que se solicita una PCT
☒	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☒	Dibujos de ser estos pertinentes
☒	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☒	Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

Bogotá D.C.,
2020

Doctor(a)
SUAREZ DE PAEZ LUZ CLEMENCIA
Apoderado(a) y/o Representante de
BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE

REFERENCIA	Radicación No.	11 095599
	Solicitud internacional	PCT/US2009/069932
	Fecha inicio fase nacional	31/07/2011
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	

14230

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

2. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Continúa en la página siguiente...

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.

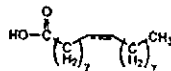


JOSE LUIS SALAZAR LOPEZ
Director de Nuevas Creaciones (C)

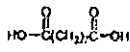
09 SET. 2011

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha _____
adpa11

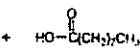
Figura 12. Ácidos de Oxidación Específicos Formados por Escisión Oxidativa de Ácidos Grasos



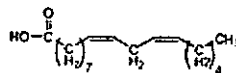
Ácido Oleico



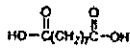
Ácido Azelaico



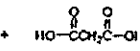
Ácido Pelargónico
(Ácido Nonanoico)



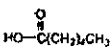
Ácido Linoleico



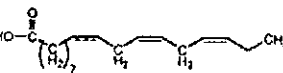
Ácido Azelaico



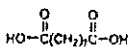
Ácido Malónico*



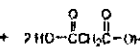
Ácido Hexanoico



Ácido Linolénico



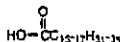
Ácido Azelaico



Ácido Malónico*



Ácido Propiónico



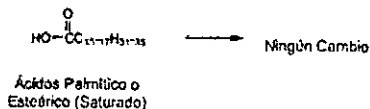
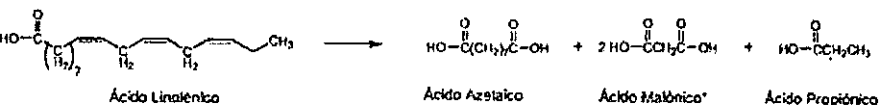
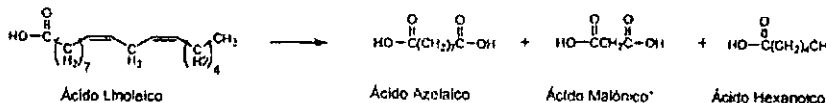
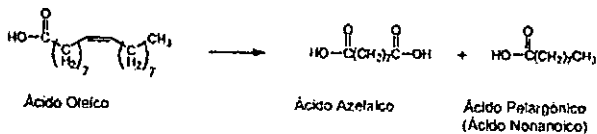
Ácidos Palmítico o
Estéarico (Saturado)



Ningún Cambio

El ácido malónico se descarboxilará para formar ácido acético y dióxido de carbono si las temperaturas de reacción exceden aproximadamente 90°C

Figura 12. Ácidos de Oxidación Específicos Formados por Escisión Oxidativa de Ácidos Grasos



* El ácido malónico se descarboxilará para formar ácido acético y dióxido de carbono si las temperaturas de reacción exceden aproximadamente 90°C