

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

PCT

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL



División de Nuevas Creaciones

11-94684
SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-094684-00000-0000

Fecha: 2011-07-28 11:09:54 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 76

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TÍTULO _____

PRE-ESTERIFICACION DE POLIOLES PRIMARIOS PARA MEJORAR

LA SOLUBILIDAD EN DISOLVENTES USADOS EN UN PROCESO DE

POLIOOL

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., _____

Ind. C. - 31-07-2011


Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-094684- -00000-0000

 Fecha: 2011-07-28 11:09:54 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
 Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI
 Act. 411 PRESENTACION Folios: 76

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:

1

☒ Patente de Invención.

☐ Patente de Modelo de Utilidad.

☐ Capítulo I.

☒ 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,
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	<u>35.456.344</u>		
	T.P <u>23.555</u>		

4

**INVENTOR (ES)
(72)**

 1. **Herman Paul BENECKE**

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

 3. **Bhima Rao VIJAYENDRAN**

 A-26-2, Binjai Residency,
No. 1 Binjai Lorong,
Kuala Lumpur 50450
Malasia

 2. **Daniel B. GARBARK**

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

5

PCT (86)

 Solicitud Internacional No. PCT/US2009/069909

 Fecha: 31 de diciembre de 2009

 Publicación Internacional No. WO 2010/078491 A1

 Fecha: 08 de julio de 2010

6

Título (54)

PRE-ESTERIFICACIÓN DE POLIOLES PRIMARIOS PARA MEJORAR LA SOLUBILIDAD EN DISOLVENTES USADOS EN UN PROCESO DE POLIOL

7

Clasificación Internacional (51) C11C 003/000

8

Prioridad

 SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

US

(32) Fecha

31 de diciembre de 2008

(31) Número de Solicitud

61/141,694

9

Comprobante de pago No.: 11-0069576**Fecha:** 18 de julio de 2011**Comprobante de pago No.:** 11-0069556**Fecha:** 18 de julio de 2011**Comprobante de pago No.:** 11-0071476**Fecha:** 25 de juliode 2011**Comprobante de pago No.:** 11-0071494**Fecha:** 25 de julio de 2011

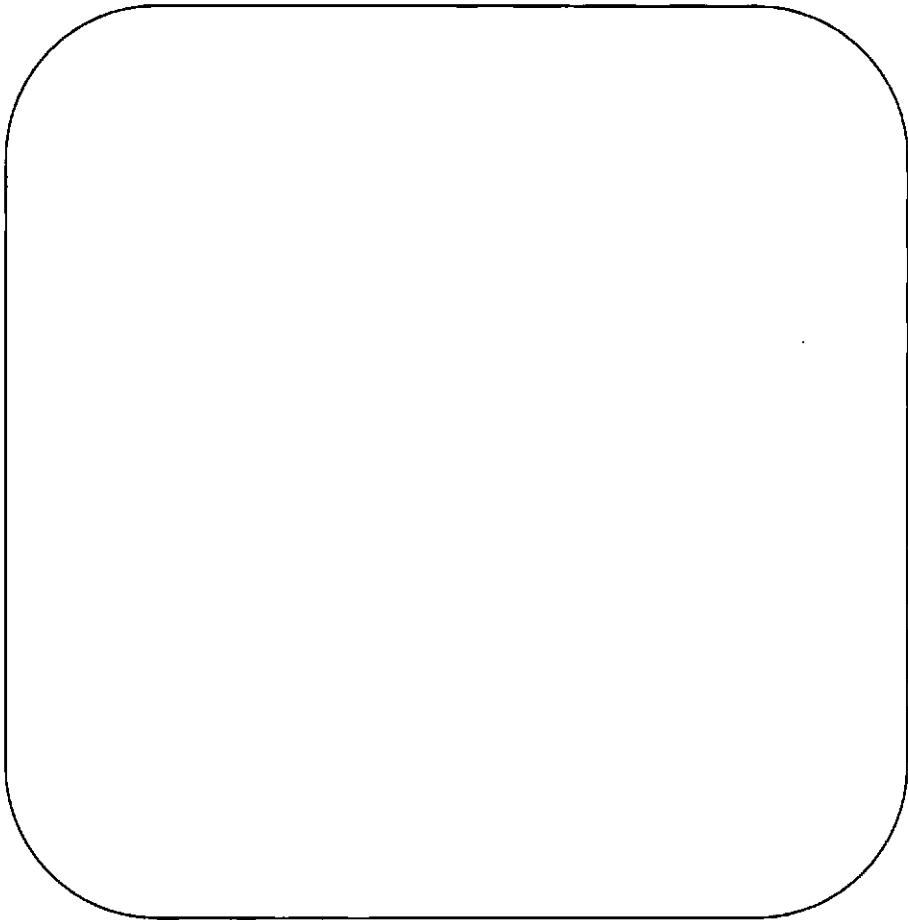
10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 571.000.oo.
- ☒ Comprobante de pago por 16 reivindicaciones adicionales después de la décima reivindicación por \$432.000.oo.
- ☐ 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)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia de la carátula de la Publicación Internacional WO 2010/078491 A1.
- ☐ 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



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

FIRMA : Luz Clemencia De Paez
C.C. 35.456.344 de Usaquén T.P. 23.555

SCT

DOCUMENTOS ANEXOS

1.  Publicación Internacional WO 2010/078491 A1

Descripción:

Páginas 45 en español

Reivindicaciones: Número (s) 26

Figuras: Número (s) 14

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

3.  Extracto de publicación.

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

5

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



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

PCT

(10) International Publication Number
WO 2010/078491 A1

(51) International Patent Classification:

C11C 3/00 (2006.01) C11C 3/06 (2006.01)
C11C 3/04 (2006.01) C11C 3/10 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/US2009/069909

(22) International Filing Date:

31 December 2009 (31.12.2009)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

61/141,694 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 (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). **VIJAYENDRAN, Bhima, Rao** [US/MY]; A-26-2, Binjai Residency, No. 1 Binjai Lorong, Kuala Lumpur, 50450 (MY).

(74) Agents: **PRIOR, Patricia, L.** et al.; Dinsmore & Shohl LLP, Fifth Third Center, Suite 1300, 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))
- of inventorship (Rule 4.17(iv))

Published:

- with international search report (Art. 21(3))
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments (Rule 48.2(h))



WO 2010/078491 A1

(54) Title: PRE-ESTERIFICATION OF PRIMARY POLYOLS TO IMPROVE SOLUBILITY IN SOLVENTS USED IN POLYOL PROCESS

(57) Abstract: Methods to pre-esterify primary polyols used in converting biobased oils, oil derivatives, and modified oils to highly functionalized esters, ester polyols, amides, and amide polyols.

PRE-ESTERIFICACIÓN DE POLIOLES PRIMARIOS PARA MEJORAR LA SOLUBILIDAD EN DISOLVENTES USADOS EN UN PROCESO DE POLIOL

La invención proporciona métodos para convertir aceites vegetales y/o animales (v.g. aceite de soya) en alcoholes altamente funcionalizados con rendimientos esencialmente cuantitativos mediante un proceso de ozonólisis. Los alcoholes funcionalizados son útiles para la reacción posterior para producir poliésteres y poliuretanos. La invención provee un proceso que es capaz de utilizar recursos renovables tales como aceites y grasas derivados de plantas y animales.

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 polirol 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

7

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 molozónido 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 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.

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

9

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.

Figura 12 muestra glicéridos obtenidos por la pre-transesterificación parcial de triglicéridos o ésteres de ácidos grasos con glicerina o mediante pre-esterificación de glicerina con ácidos grasos y otros derivados de ácidos grasos.

Figura 13 muestra polioles primarios esterificados generales que resultan de la pre-transesterificación parcial de triglicéridos o ésteres de ácidos grasos con polioles primarios o mediante pre-esterificación de polioles primarios en general con ácidos grasos y otros derivados de ácidos grasos.

Figura 14 muestra sorbitol pre-esterificado con dos moles de ácido graso.

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 primario, tal como glicerina en este proceso, principalmente un grupo hidroxilo se usará para generar la funcionalidad éster, y los grupos alcohol restantes permanecerán en generar glicéridos de éster. Por "poliol primario" damos a entender un poliol usado como un reactivo en el 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 producto poliol.

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. Polioles apropiados incluyen, pero no se limitan a, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, o propilenglicol, alditoles 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.

Un problema significativo en este proceso de ozonólisis es la elección del disolvente para el proceso. Un disolvente ideal tendrá solubilidades relativamente altas para aceites vegetales, tales como aceite de soya, así como para polioles primarios, tales como glicerina, propilenglicol, y monosacáridos o derivados de monosacáridos tales como sorbitol. Además, el disolvente tiene deseablemente una apreciable solubilidad para ozono y no se degrada por ozono.

Disolventes apropiados incluyen, pero no se limitan a, disolventes éster, incluyendo, pero no limitados a, acetato de etilo, acetato de metilo, e isobutirato de isobutilo. Sin embargo, los disolventes éster tienen una deficiencia importante: aunque tienen alta solubilidad para aceites vegetales y ozono, tienen baja solubilidad para polioles primarios, tales como glicerina o sorbitol. La baja solubilidad del poliol primario en los disolventes éster resulta en que el poliol primario genera inicialmente una fase de poliol primario separada y, además, una baja concentración inicial de poliol primario en la fase reactiva. Como se discute más adelante, una baja concentración de poliol primario en la fase reactiva resulta en relaciones reducidas de grupos hidroxilo primarios/secundarios. Debe anotarse que la solubilidad de polioles primarios en el disolvente éster aumentará a medida que se estén generando componentes de glicérido relativamente polares durante la etapa de reacción de ozonólisis.

Otro problema significativo causado por el poliol primario que genera una segunda fase es que resulta en significativas variaciones de composición de un lote al otro. Diferentes composiciones de lote son causadas por diferencias en las tasas de difusión del poliol primario, relativamente insoluble en la fase reactiva del disolvente, ocasionadas por ligeras variaciones en la temperatura de reacción, la mezcla de reacción, el equipo de agitación y las velocidades de agitación, así como por variaciones en el flujo del gas ozono, lo cual contribuye igualmente a la turbulencia general de la reacción que influye el contacto entre fases.

Es deseable reducir o eliminar esta variabilidad de la composición de los lotes. En el caso de polioles derivados de aceites vegetales o polioles derivados de grasas animales, un método para reducir la variabilidad de la composición implica pre-esterificación de los polioles primarios. Por pre-esterificación damos a entender transesterificación del poliol con ésteres de aceite vegetal (o grasa animal) o ácidos grasos tales como soyato de metilo, o esterificación directa del poliol con ácidos grasos o derivados de ácidos grasos, tales como ácido de soya o derivados de ácido de soya, de manera que los grupos hidroxilo del poliol primario se esterifiquen parcialmente con ácidos grasos. Los derivados de poliol primario resultantes tienen solubilidades significativamente incrementadas en ésteres y otros disolventes orgánicos debido a la reducción en polaridad del poliol primario de partida en razón de la unión de grupos de ácidos grasos de baja polaridad. Pueden pre-esterificarse uno o más polioles primarios. Los polioles primarios pre-esterificados pueden usarse solos o en combinación con uno o más polioles primarios adicionales, que no se han pre-esterificado. Los polioles primarios adicionales pueden ser el mismo poliol primario que el que se ha pre-esterificado, o pueden ser diferentes. Combinaciones de polioles primarios pre-esterificados y no modificados pueden usarse para obtener relaciones deseadas de ácido hidroxílico/ácido graso.

Este método no funcionará con un mono-ol (v.g., metanol, etanol, etc.) sólo porque no habría grupos hidroxilo disponibles para reaccionar con los intermedios reactivos generados en los sitios de enlace doble. Los mono-oles pueden usarse si se combinan con un poliol primario pre-esterificado o un poliol primario mismo que proporcionara la relación requerida de ácido graso a grupo hidroxilo disponible.

El poliol primario pre-esterificado puede usarse asimismo en combinación con ácidos grasos, como se describe en la Solicitud Provisional de los Estados Unidos Serial No. 61/141,882 presentada en la misma fecha con este documento,

titulada Use Of Fatty Acids As Feed Material In Polyol Process (Attorney Docket No. BAT 0143 MA), la cual se incorpora en esta especificación por referencia.

En algunos casos (en los que el poliol pre-esterificado tiene suficientes grupos hidroxilo), el poliol pre-esterificado puede usarse sin un bioaceite, derivado de aceite, o aceite modificado.

Figura. 12 muestra glicéridos obtenidos por la pre-transesterificación parcial de triglicéridos o ésteres de ácido graso con glicerina o por pre-esterificación de glicerina con ácidos grasos y otros derivados de ácido graso.

Figura 13 muestra polioles primarios esterificados generales, resultantes de la pre-transesterificación parcial de triglicéridos o ésteres de ácido graso con polioles primarios, o por pre-esterificación de polioles primarios en general con ácidos grasos y otros derivados de ácido graso.

Figura 14 muestra sorbitol pre-esterificado con dos moles de ácido graso (ácido linoleico).

Los derivados de poliol primario resultantes, producidos por pre-transesterificación o pre-esterificación, tienen solubilidades significativamente incrementadas en ésteres y otros disolventes, produciendo simultáneamente los mismos componentes del poliol producidos cuando se emplean polioles no modificados. Adicionalmente, el uso de estos polioles primarios modificados resulta en una reproducibilidad de un lote a otro significativamente incrementada. Además, su uso resulta en relaciones aumentadas monoglicérido/diglicérido y relaciones correspondientes hidroxilo primario/secundario. Asimismo, la presencia de estos polioles primarios modificados en las mezclas de reacción de ozonólisis permite el uso conjunto de polioles primarios no modificados y obtener aún las ventajas anteriores, puesto que las solubilidades de los polioles primarios no

modificados se aumentan significativamente en disolventes orgánicos cuando se usan en la presencia de polioles primarios modificados, solubles en disolvente.

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 ésteres amida híbridos, en los cuales hay una amida en un extremo del azelato y un éster 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

17

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, otras aldosas y cetosas tales como glucosa y fructosa, cetosas reducidas, y disacáridos tales como sacarosa.

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., 0.01-0.25 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.

18

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.

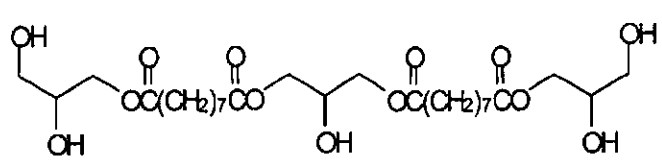
La finalización de la ozonólisis se indicó por una solución de prueba externa de yoduro de potasio/almidón, y se hizo refluir la mezcla de reacción normalmente una hora o más en el mismo tanque de reacción. Se retiró trifluoruro de boro o ácido sulfúrico por tratamiento con carbonato o bicarbonato de 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. Si se desea funcionalidad diglicérido en el producto poliol, 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 olefínico 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

20

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.

Aunque no se muestra en Fig. 2, se forman asimismo acetales de cinco miembros (1,3-dioxolanos), y éstos producirán inicialmente únicamente 2-monoglicéridos, los cuales tienen tan sólo grupos hidroxilo primarios. Se forman asimismo acetales de seis miembros (1,3-dioxanos) los cuales tienen grupos hidroxilo secundarios.

Aunque no se muestra en Fig. 2, también se forman diglicéridos en las rutas superior e inferior cuando las concentraciones de glicerina en la fase reactiva son relativamente bajas. Considerando la ruta superior (que avanza hasta la finalización significativamente más rápido que la ruta inferior cuando está presente suficiente ozono), puede verse que los 1-monoglicéridos formados inicialmente pueden formar asimismo acetales con intermedios aldehído que, finalmente, se convertirán en diglicéridos. Considerando la ruta inferior, puede verse que grupos hidroxilo colgantes de intermedios alcoxi hidroperóxido inicialmente formados o 1-monoglicéridos pueden reaccionar con óxidos de carbonilo altamente reactivos para formar bis(alcoxi hidroperóxidos) de glicerina que experimentarán reacciones de eliminación para formar diglicéridos. Es evidente que las relaciones de monoglicérido/diglicérido deben aumentarse con concentraciones crecientes de polioles primarios en la fase reactiva debido a la mayor probabilidad resultante de colisiones de aldehídos intermedios o intermedios de óxido de carbonilo con glicerina, en lugar de con monoglicéridos o alcoxi hidroperóxidos formados inicialmente.

Debe anotarse que relaciones crecientes de monoglicérido/diglicérido resultan en relaciones incrementadas de grupos hidroxilo primarios/secundarios, lo cual es deseable debido a la mayor reactividad de los grupos hidroxilo primarios en formar poliuretanos y poliésteres en reacción con isocianatos y ácidos carboxílicos o sus equivalentes, respectivamente. Por consiguiente, los métodos descritos para aumentar la concentración de polioles primarios en disolventes éster incrementarán ventajosamente las relaciones de grupos hidroxilo primarios/secundarios.

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 de 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 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 movilidades 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.

25

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 variaban normalmente desde 70°C a 125°C y presiones que variaban desde 0.02-0.5 Torr.

Espectroscopia 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 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

27

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-distilación 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; $0.02036 \times 12 = 0.2767$ 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 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 (100mL) 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.

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.

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 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 conectada 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 a 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 luego mediante distribución en cloruro de metileno-agua, en la 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

37

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.

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

39

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).

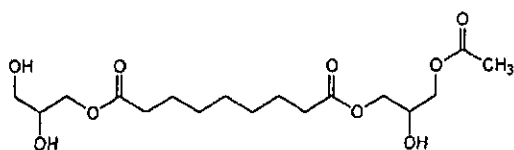
8 g de ésteres etílicos de soya (producto de ozonólisis y reflujo de aceite de soya en etanol con estructuras individuales análogas a las mostradas en Figura 4) se agregaron a 30.0 g de glicerina, etanol (30 mL), y ácido sulfúrico al 99% (0.34 mL). La mezcla se calentó a 120°C en un aparato de destilación 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 el 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 los materiales de partida ésteres metílicos.

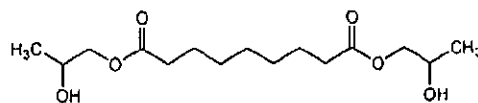
Revestimientos

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.

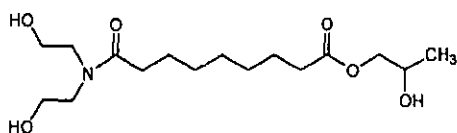
Se prepararon un número de revestimientos con varios polioles usando di- y triisocianatos específicos, y mezclas de los anteriores. Estos revestimientos se habían ensayado con respecto a su flexibilidad (prueba de flexión con prensa de sujeción cónica - *conical mandrel test*), resistencia química (frotamientos 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.



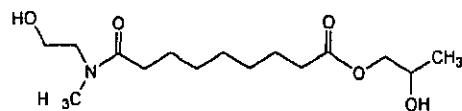
"Monoglicéridos" de aceite de soya taponado con acetato
Funcionalidad hidroxilo aproximadamente 3



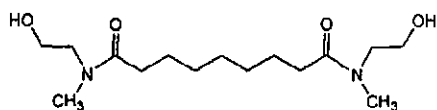
Ésteres de propilenglicol de aceite de soya
Funcionalidad hidroxilo aproximadamente 2



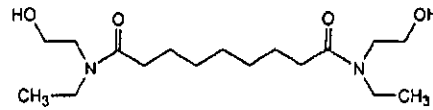
Ésteres de propilenglicol dietanolamida mezclada con aceite de soya
Funcionalidad hidroxilo aproximadamente 3



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 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

45

Revestimientos Derivados de Aceite de Soya con Contenido de Componentes de 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 glicérico 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 HB.

47

Tabla 1. Resultados de los Revestimientos* de Poliuretano Preparados de "Monoglicérido" de Aceite de Soya Taponado con Aceite												
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 cónica	Frotamien- tos con MEK (100)	Prueba destrutiva de adhesión	Impacto directo (60 lb)	Impacto indirecto (60 lb)	Dureza de lapiz	Impresión con el pulgá después de pegar
51056-66-28/ 12-2105-10	.75/ 120				100	P	P (St dull)	P	P	P	5B	-
51056-66-28/ 12-2105-2	.75/ 163				100	P	P (Dull)	P	P	P	4B	-
51056-66-28/ 12-2105-12	.75/ 120	10			90	P	P	P	P	P	HB	-
51056-66-28/ 12-2105-3	.68/ 163	10			90	P	P	P	P	P	F	-
51056-66-28/ 12-2105-4 **	.75/ 163	10			90	P	P	P	P	P	H	-
51056-66-28/ 12-2105-14	.75/ 120	30			70	P	P (St 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	-
51290-11-32 y 3-0106-1 **	1.00/ 163	50			50	P	P	P	P	P	2H	Ninguna
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
51056-51-19/ 2-2606-7	1.0/ 163°C	10			80	P	P	P	P	P	4B	Ninguna
51056-51-19/ 2-2206-3	0.90/ 163°C	10			80	P	P	P	P	P	HB	Muy leve
51056-51-19/ 2-2206-8	1.0/ 163°C		100			P	F @ 5	F (80%)	P	P	HB	Ninguna
51056-51-19/ 2-2606-9	1.0/ 163°C	100				F	F @ 10	F (40%)	F (40)	P	4B	Ninguna
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
51290-6-26/ 2-0206-3 **	.90/ 163°C			90	10	P	P	P	P	P	H	Ninguna
51290-6-26/ 2-0206-1 **	1.0/ 163°C			90	10	P	P	P	P	P	2H	Ninguna
51290-6-26/ 2-0206-4	.90/ 163°C		50		50	P	P	P	P	P	HB	Ninguna
51290-6-26/ 2-0206-5a)	.90/ 163°C		90		10	P	F @ 5	P	P	P	HB	Ninguna

(a) Revestimientos tienen 1.5-2.0 mils mm de espesor (seco) y curaron con diluato de dibutildesafeno al 0.5% (de la composición total) durante 20 minutos. (b) Valores hidroxilo: 51056-6-28 (289), 51056-51-19 (215), 51920-6-26 (250). (c) Escala de dureza de lápiz: (muy blando) 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H a 9H (muy duro). (d) 51290-11-32: Monoglicérido no taponado con un valor hidroxilo de aproximadamente 585. (e) Cuatro de los mejores revestimientos en general preparados en el trabajo de 2 fases.

4/8

Tabla 2. Resultados de las Pruebas de Revestimientos* de Poliuretano Preparados de Esteres "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	Isocianato 143L	Isobond 1088	Bayh. 3021	Flexión con prensa de sujeción cónica	Frotamien- tos con MEK	Prueba destrutiva de adhesión	Impacto directo (80 lb)	Impacto indirecto (80 lb)	Dureza de lapiz ^{c)}	Impresión con el pulgar después de pegar
51820-9-25/ 2-2706-7	1,00/ 163			100		P	F @ 5	P	P	P	B	Ninguna
52190-9-25/ 2-2306-4	1,39/ 163			50	50	P	P (SI dull)	P	P	P	HB	Ninguna
52190-9-25/ 2-2306-5	1,39/ 163			90	10	P	P (SI dull)	P	P	P	HB	Ninguna
52190-9-25/ 2-2306-1	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
52190-9-25/ 2-2506-2	1,39/ 163		50	50		F	F @ 7	F (60%)	F	F	SB	Ninguna
51920-9-25/ 2-2606-11	1,00/ 163				100	La película era demasiado pegajosa para realizar las pruebas						
51920-9-25/ 2-2606-12	1,00/ 163	100				P	F @ 5	P	P	P	SB	Muy leve

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

Resultados de las Pruebas de Revestimientos ^a de Poliuretano Preparados de Derivados de Hidroxietilamida de Aceite de Soya													
Muestra LRB ⁴ , Código de la Fórmula	Relación NCO/OH/ Temperatura de Curado (°C)	Porcentaje de Isocianato				Resultados de las Pruebas de la Cubierta							
		MDI	Isonate 1431	Isobond 1088	Bay ⁵ , 302	Flexión con prueba de sujeción cónica	Frotamiento con MEK (100)	Prueba de destrucción de adhesión	Impacto directo (80 lb)	Impacto indirecto (80 lb)	Dureza de lápiz ⁶	Impresión con el pulgar después de pegar	Brillo grado 60
Ésteres de Propilén 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	HB	Ninguna	98
51056-95-28/ 1-2606-1	.44// 163	Comparar con 12-2105-7171			100	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	F	Ninguna	102.7
51056-95-28/ 2-2606-10	1.00// 163	100				F	P	F (60%)	P	P	HB	Ninguna	71.6
51056-95-28/ 2-2706-6	1.00// 163			100		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	HB	Ninguna	
51056-95-28/ 1-2706-4	.44// 163		25	25	50	P	F @ 7	P	P	P	SB	Ninguna	
51056-95-28/ 1-2706-5	.44// 163		37.5	37.5	25	P	F @ 10	P	P	P	4B	Ninguna	
Ésteres de Propilén Glicol – N-Metiletanolamida (Cadena Principal) de Aceite de Soya													
51056-73-31/ 12-1505-5	.57// 163	50			50	P	P	P	P	P	HB	Ninguna	101.0
51056-73-31/ 1-0506-2	.63// 163		100			P	F @ 5	P	P	P	SB	Ninguna	
51056-73-31/ 1-0506-4	.63// 163	10	90			P	F @ 5	P	P	P	SB	Ninguna	
Ésteres Metílicos de Aceite de Soya (SBO) Completamente Amidificados con N-Metiletanolamina													
51056-79-33/ 1-1006-1	.73// 163		100			P	F @ 5	P	P	P	HB	Ninguna	
51056-79-33/ 1-1006-2	.73// 163	10	90			P	F @ 5	P	P	P	HB	Ninguna	
(a) Revestimientos tienen 1.5-2.0 mils mm de espesor (seco) y curaron con diluente de dibutilftalato 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).													

a) Revestimientos tienen 1.5-2.0 mils mm de espesor (seco) y curaron con dilaurato 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).

50

Aceite de Soya Completamente Amidificado con N-Metiletanolamina

El uso de 100% Isonate 143L con una indización de isocianato de 0.73 produjo un revestimiento que pasó las pruebas perfectamente, salvo que tenía una resistencia química deficiente (basada en frotamientos con MEK) y únicamente una dureza de lápiz de HB.

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).

Aunque las formas de la invención divulgadas en esta especificación constituyen incorporaciones actualmente preferidas, son posibles muchas otras. En esta especificación no se pretende mencionar todas las posibles formas equivalentes o ramificaciones de la invención. Hay que entender que los términos empleados en esta especificación son simplemente descriptivos, en lugar de limitantes, y que pueden introducirse varias modificaciones, sin apartarse del espíritu y el ámbito de la invención.

51

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un éster, método que incluye:
 - A. pre-esterificar un poliol primario;
 - B. hacer reaccionar el poliol primario pre-esterificado con ozono, y opcionalmente un bioaceite, derivado de aceite, o aceite modificado, en la presencia de un disolvente a una temperatura entre alrededor de -80°C a alrededor de 80°C para producir productos intermedios; y
 - C. hacer refluir los productos intermedios o hacerlos reaccionar posteriormente a una temperatura más baja que la de reflujo, en donde ésteres se producen de los productos intermedios en sitios de enlaces dobles; y sustancialmente la totalidad de los ácidos grasos se transesterifican en ésteres en los sitios de ácido graso.
2. El método de la reivindicación 1 en donde el disolvente se selecciona de disolventes éster, disolventes cetona, disolventes clorados, disolventes amida, o combinaciones de los anteriores.
3. El método de la reivindicación 1 en donde el disolvente se selecciona de acetato de etilo, acetato de metilo, propionato de etilo, propionato de metilo, butirato de etilo, butirato de metilo, acetato de isobutilo e isobutirato de isobutilo.
4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en donde el éster es un alcohol de éster, y que incluye además hacer reaccionar un grupo hidroxilo en el alcohol de éster con un disolvente éster para reducir un valor hidroxilo del alcohol de éster.
5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-4 en donde el poliol primario se selecciona de glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, etilenglicoles, glucosas, sorbitol, fructosas, fructosas reducidas, sacarosas, aldosas, alditoles, cetosas, cetosas reducidas,

52

disacáridos, o combinaciones de los anteriores.

6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-5 en donde el bioaceite, derivado de aceite, o aceite modificado se hace reaccionar en la presencia de un catalizador de ozonólisis.

7. El método de la reivindicación 6 en donde el catalizador de ozonólisis se selecciona de ácidos de Lewis y ácidos de Bronsted.

8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-7 que incluye además amidificar los ésteres para formar amidas.

9. El método de la reivindicación 8 en donde amidificar los ésteres para formar amidas tiene lugar en la presencia de un catalizador de amidificación.

10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-9 que incluye además hacer reaccionar un segundo poliol primario o un monoalcohol con el poliol primario pre-esterificado, el ozono, y el bioaceite opcional, derivado de aceite, o aceite modificado, en la presencia del disolvente.

11. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-10 en donde el poliol primario se pre-esterifica con un ácido carboxílico.

12. El método de la reivindicación 11 en donde el ácido carboxílico es un ácido graso.

13. Un método para producir amidas, método que incluye:

A. pre-esterificar un poliol primario;

B. amidificar un bioaceite, o derivado de aceite, de manera que sustancialmente la totalidad de los ácidos grasos se amidifiquen en los sitios de ácido graso;

C. hacer reaccionar el bioaceite amidificado, o derivado de aceite, con ozono y el poliol primario pre-esterificado en la presencia de un disolvente a



una temperatura entre alrededor de -80°C a alrededor de 80°C para producir productos intermedios;

D. hacer refluir los productos intermedios o hacerlos reaccionar posteriormente a una temperatura menor que la temperatura de reflujo, en donde se producen alcoholes de éster de los productos intermedios en los sitios de enlace doble para producir un éster híbrido/amida.

14. El método de la reivindicación 13 en donde el disolvente se selecciona de disolventes éster, disolventes cetona, disolventes clorados, disolventes amida, o combinaciones de los anteriores.

15. El método de la reivindicación 13 en donde el disolvente se selecciona de acetato de etilo, acetato de metilo, propionato de etilo, propionato de metilo, butirato de etilo, butirato de metilo, acetato de isobutilo e isobutirato de isobutilo.

16. El método de cualquiera de las reivindicaciones 13-15 en donde el éster es un alcohol de éster y que incluye además hacer reaccionar un grupo hidroxilo en el alcohol de éster con un disolvente éster para reducir un valor hidroxilo del alcohol de éster.

17. El método de cualquiera de las reivindicaciones 13-16 en donde el poliol primario se selecciona de glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, etilenglicoles, glucosas, sorbitol, fructosas, fructosas reducidas, sacarosas, aldosas, alditoles, cetosas, cetosas reducidas, disacáridos, o combinaciones de los anteriores.

18. El método de cualquiera de las reivindicaciones 13-17 en donde amidificar el bioaceite, o el derivado de aceite, tiene lugar en la presencia de un catalizador de amidificación.

19. El método de cualquiera de las reivindicaciones 13-18 en donde el bioaceite, o el derivado de aceite, se hace reaccionar en la presencia de un catalizador de ozonólisis.
20. El método de cualquiera de las reivindicaciones 13-19 que incluye además amidificar los ésteres para formar amidas.
21. El método de la reivindicación 20 en donde amidificar los ésteres para formar amidas incluye hacer reaccionar un alcohol de amina con los ésteres para formar los alcoholes de amida.
22. El método de cualquiera de las reivindicaciones 20-21 en donde amidificar los ésteres para formar amidas tiene lugar en la presencia de un catalizador de amidificación.
23. El método de cualquiera de las reivindicaciones 20-22 en donde la amida formada en el sitio de ácido graso es diferente de la amida formada del éster, de manera que se produce un alcohol de diamida híbrida.
24. El método de cualquiera de las reivindicaciones 13-23 que incluye además hacer reaccionar un segundo poliol primario o un monoalcohol con el bioaceite amidificado, o derivado de aceite, ozono, y el poliol primario pre-esterificado en la presencia del disolvente.
25. El método de cualquiera de las reivindicaciones 13-24 en donde el poliol primario se pre-esterifica con un ácido carboxílico.
26. El método de la reivindicación 25 en donde el ácido carboxílico es un ácido graso.

SS

WO 2010/78491

PCT/US2009/069909

- 50 -

RESUMEN

Métodos para pre-esterificar polioles primarios usados en convertir bioaceites, derivados de aceite, y aceites modificados en ésteres altamente funcionalizados, polioles de éster, amidas, y polioles de amida.

56

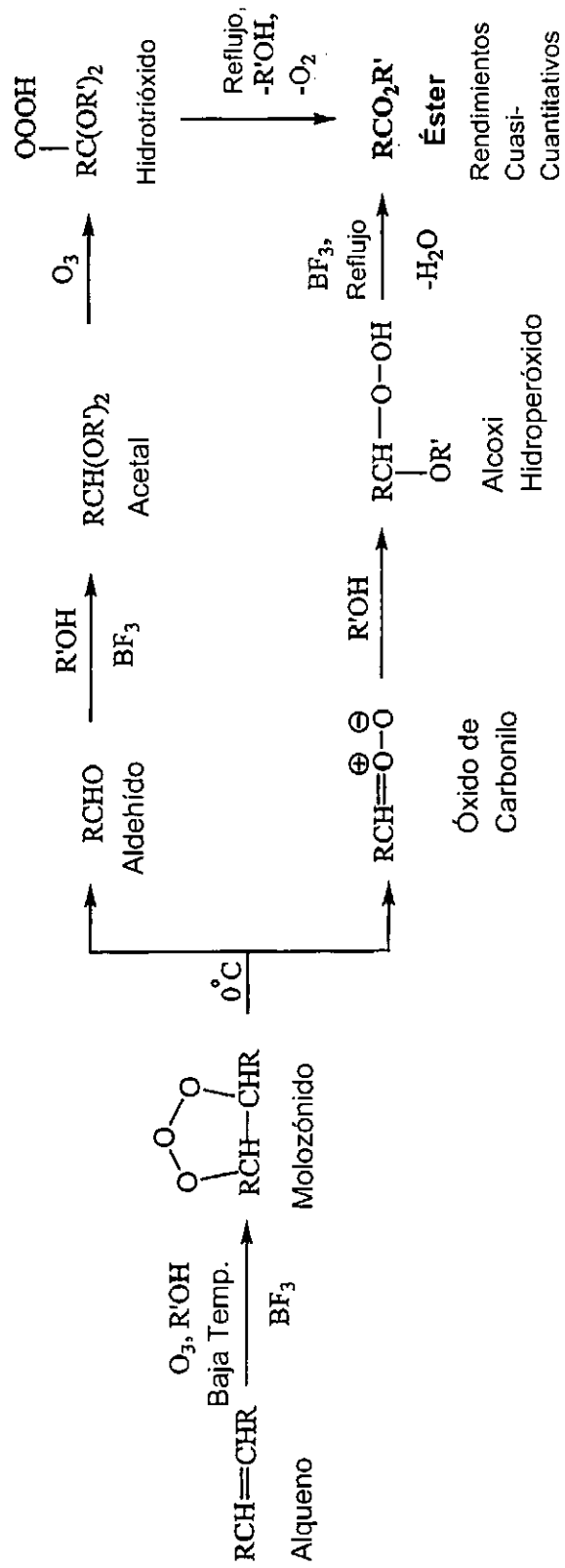
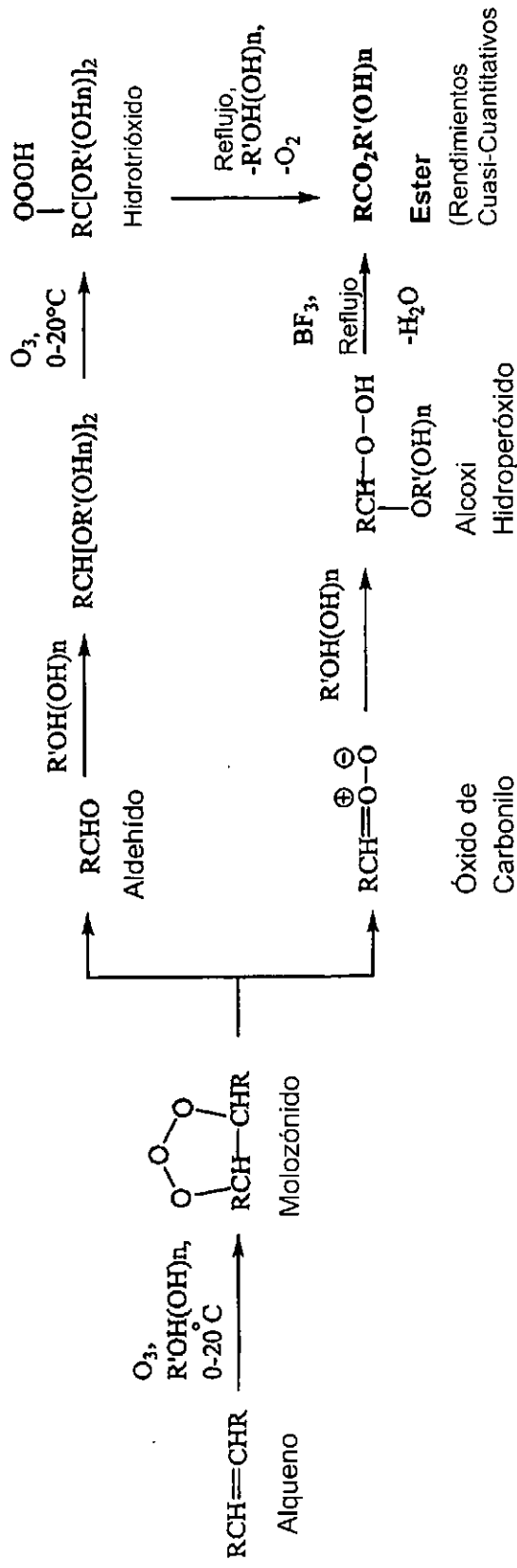


FIGURA I

52



Notas: BF₃ se usa generalmente como catalizador en la reacción del aldehído con R'OH(OH)_n en la ruta superior.
El producto final es generalmente un poliol de éster, RCO₂R'(OH)_n.

FIGURA 2

58

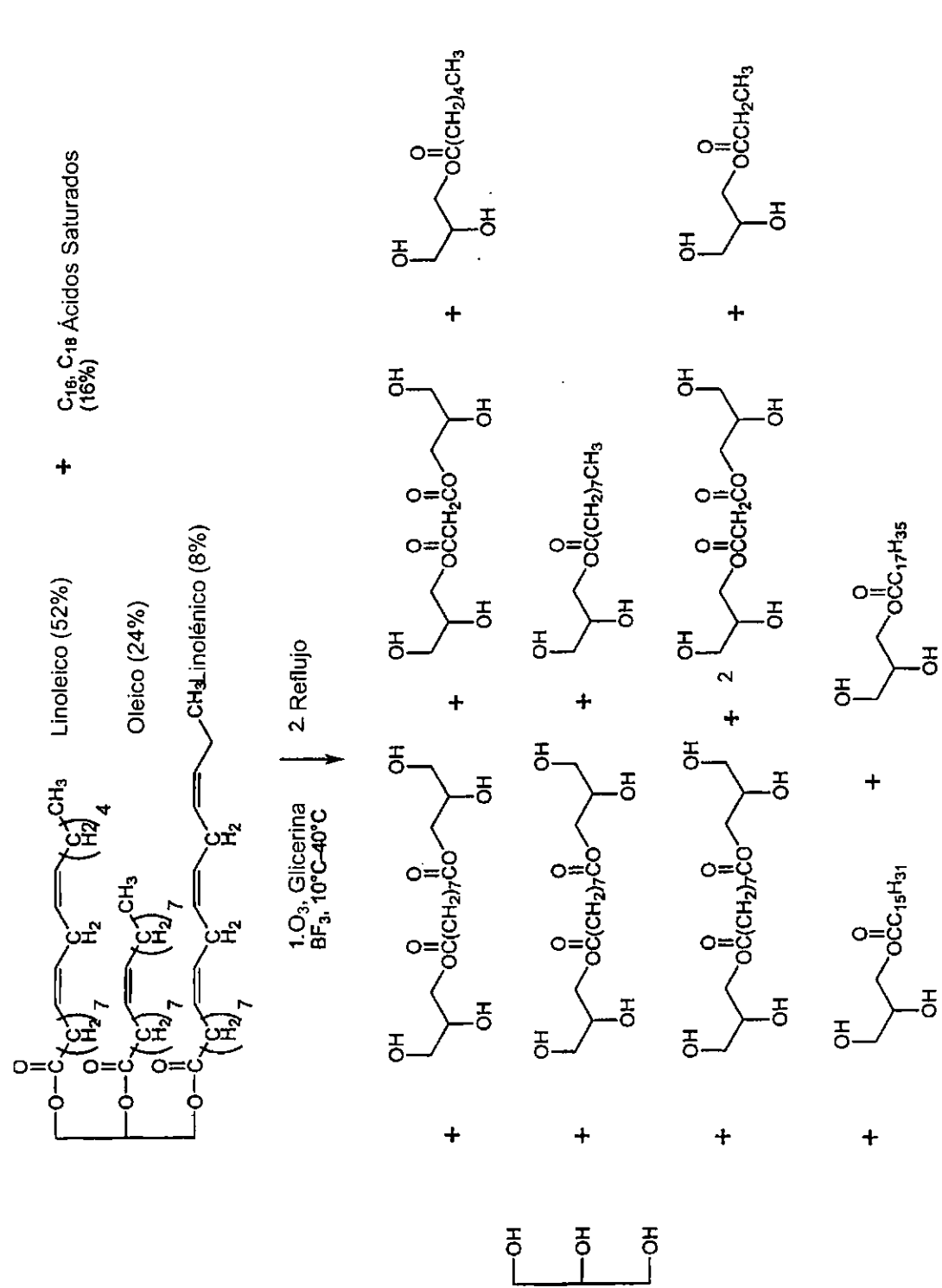


FIGURA 3

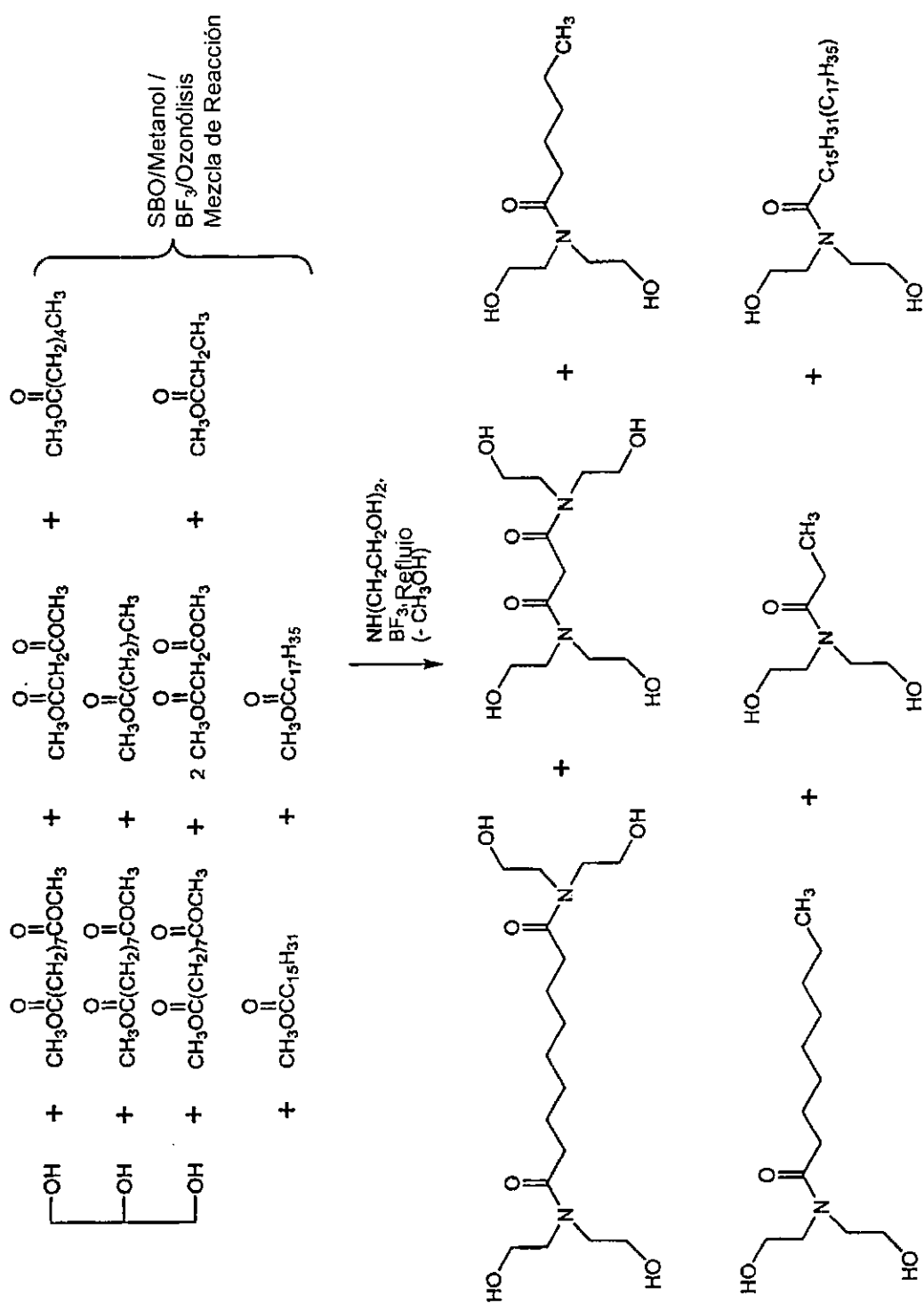


FIGURA 5

Amidificación Directa de Aceite de Soya

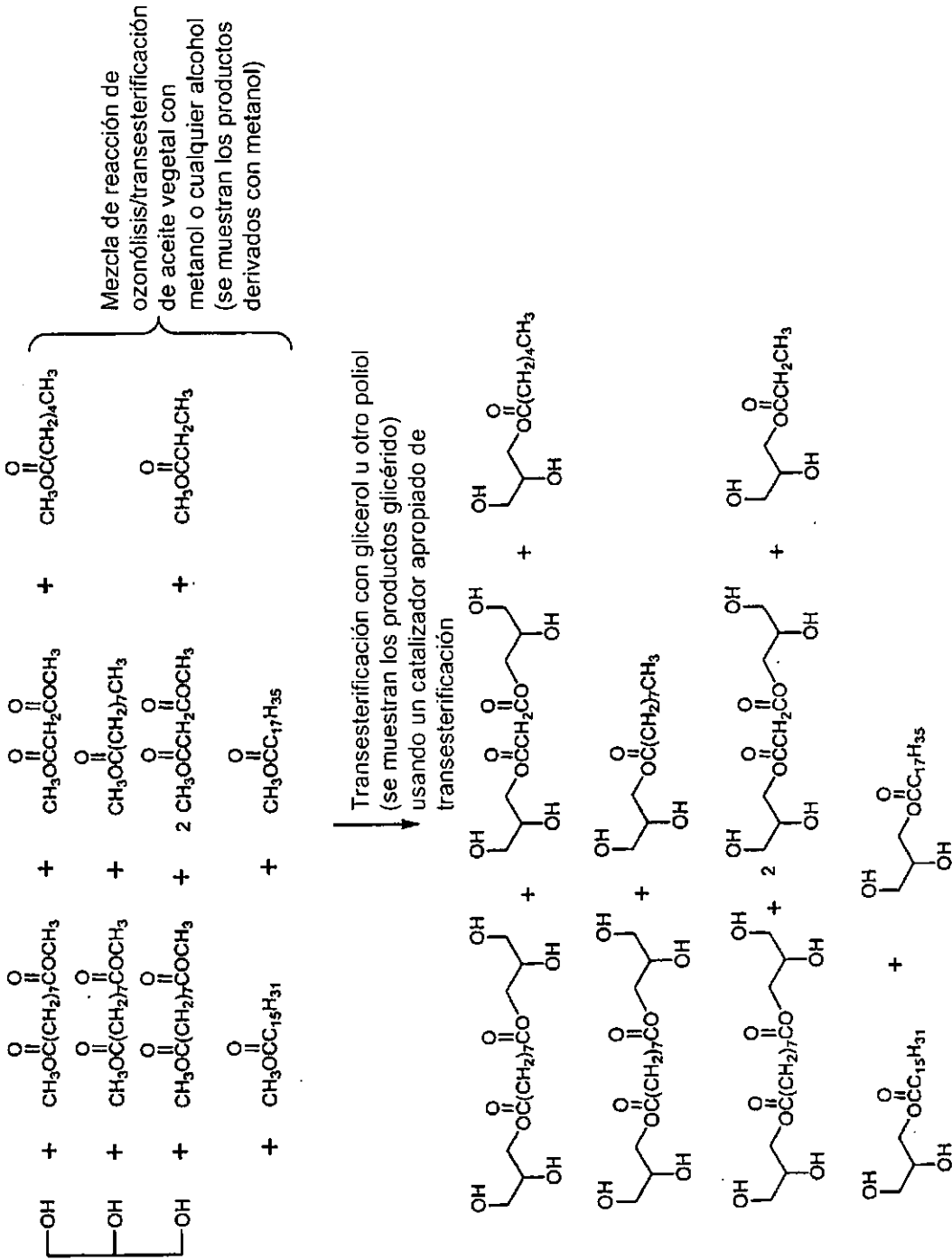


FIGURA 6

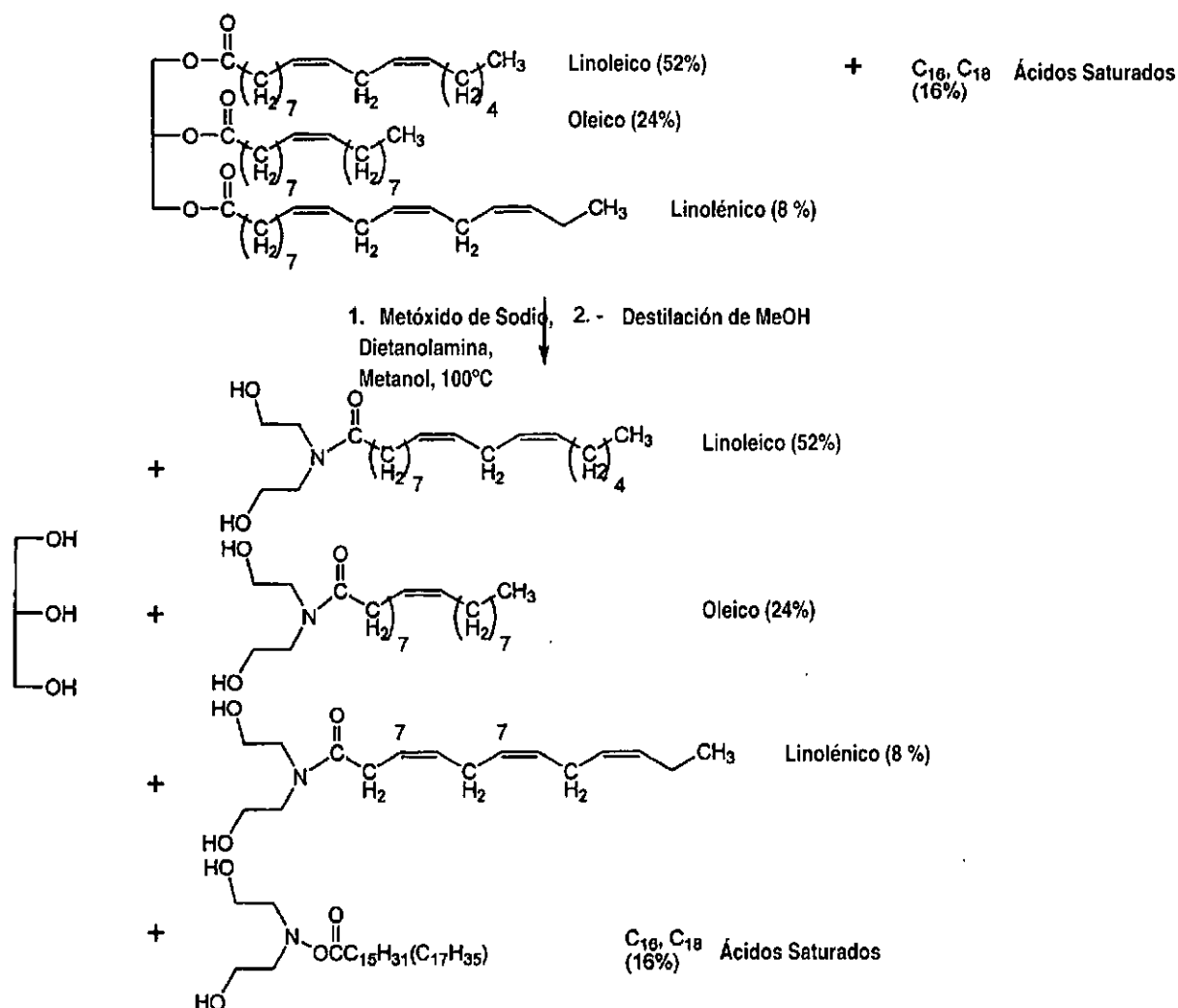


FIGURA 7

63

Transesterificación de Aceite de Soya

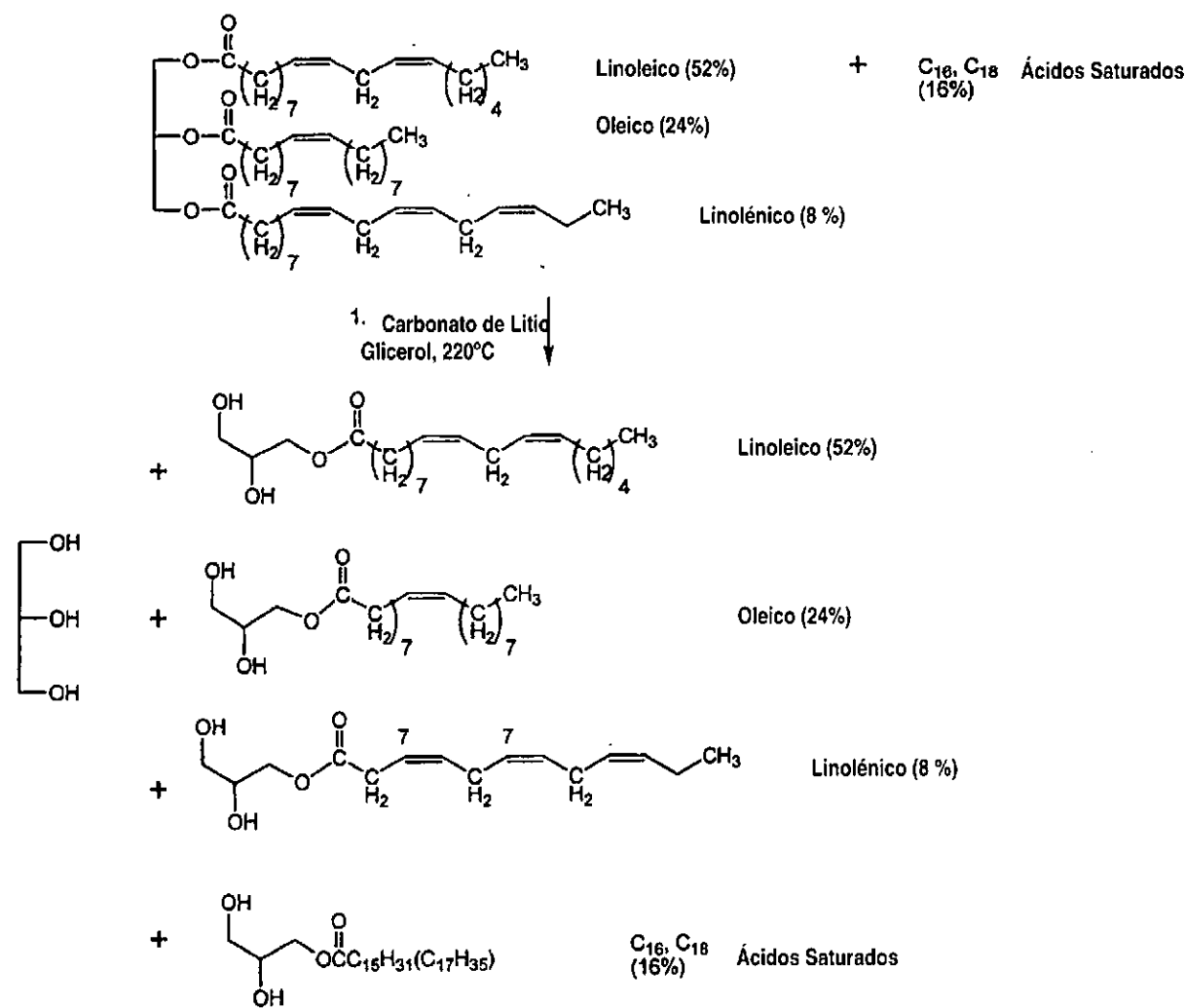
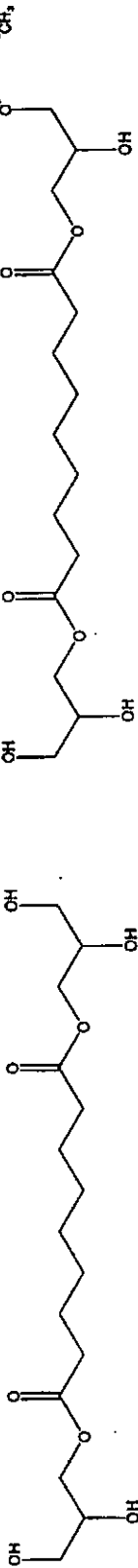


FIGURA 8

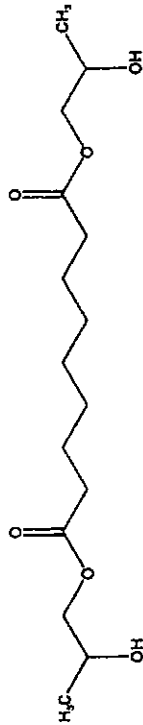
64

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

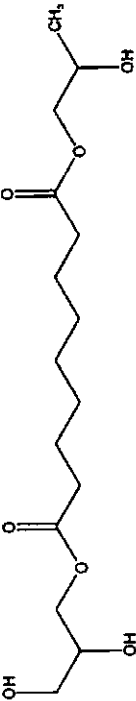


Bis(1-Monoglicérido) Azelaico
Funcionalidad = 4_A

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



Bis(1-Propilen Glicol Éster)
Funcionalidad = 2_C



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

FIGURA 9

65

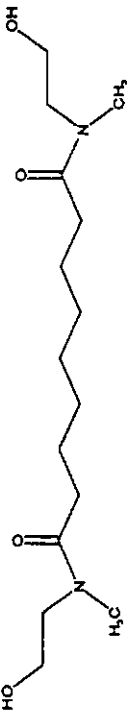
Polioles de Amida Azelaica y Polioles de Amida Híbrida



Bis(N-Etiletanolamida)
Funcionalidad = 2

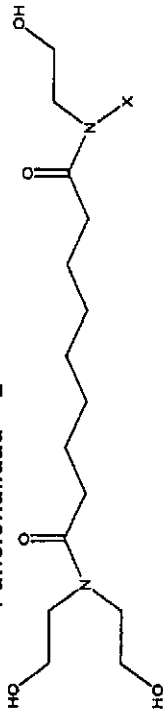


Bis(Etanolamida) Azelaica
Funcionalidad = 2



Bis(Dietanolamida) Azelaica
Funcionalidad = 4

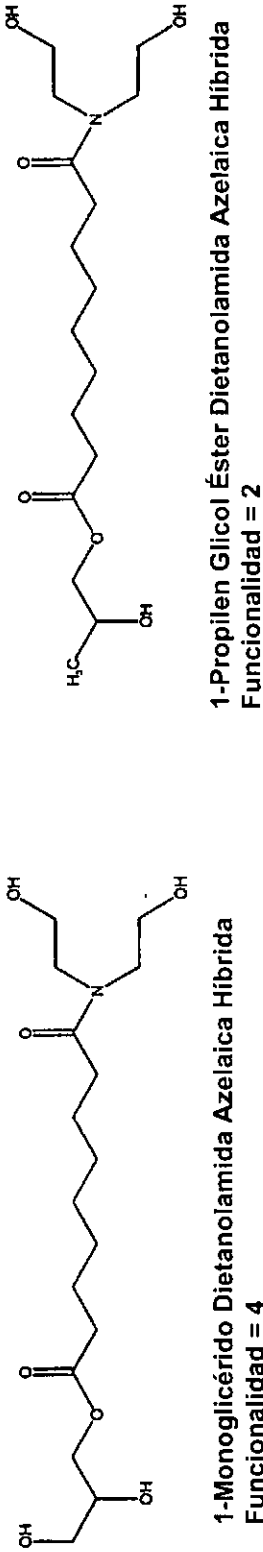
Bis(N-Metiletanolamida) Azelaica
Funcionalidad = 2



Dietanolamida XXX Azelaica Híbrida

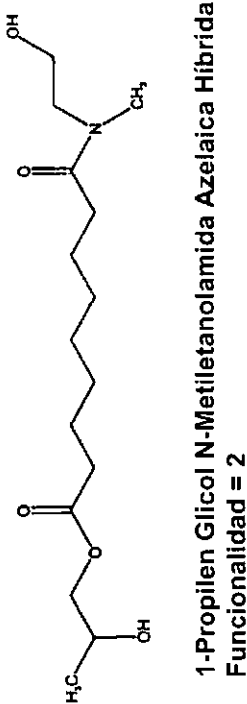
FIGURA 10

Éster de Soya Híbrido y Polioles de Amida



A

B



C

FIGURA 11

Pre-Transesterificación o Pre-Esterificación de Polioles con Aceite Vegetal o Ácidos Grasos y Derivados

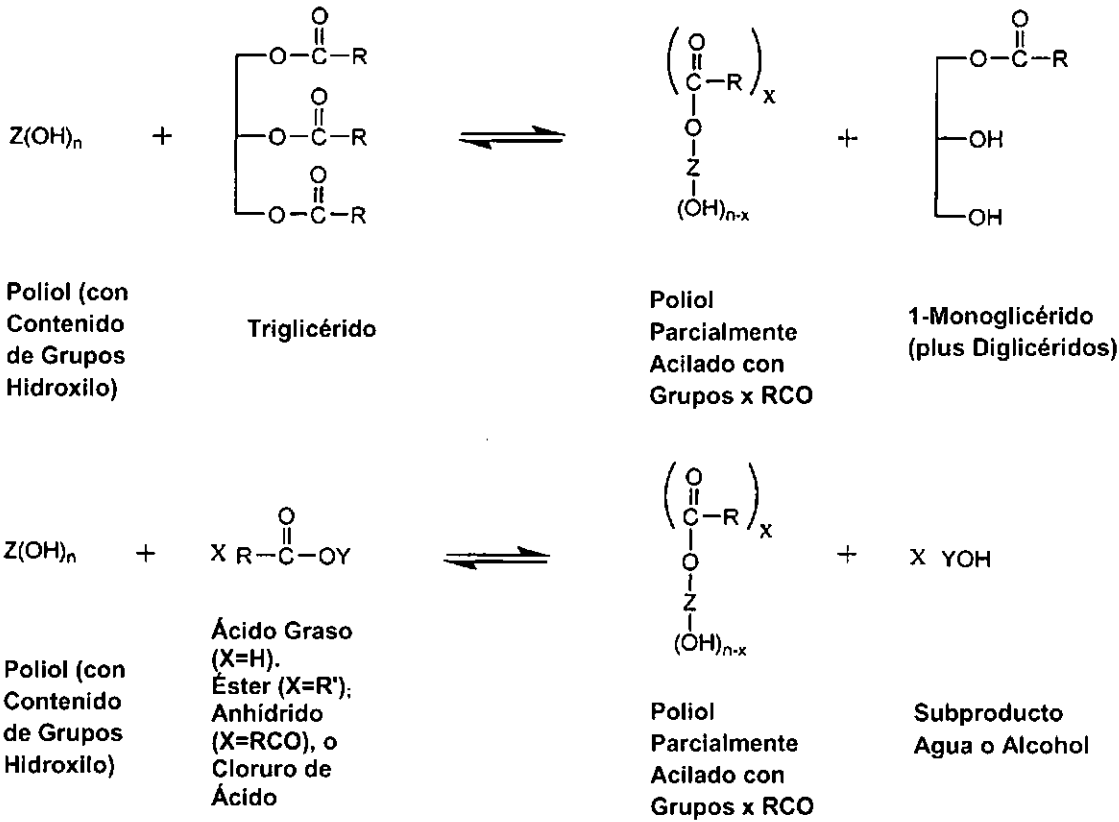
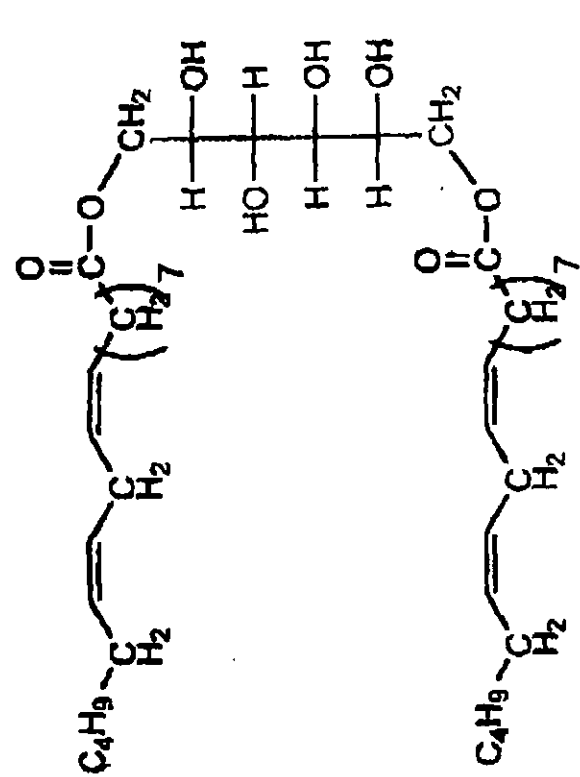


FIGURA 13

69



Sorbitol Pre-Esterificado con dos Moles de Ácido Graso
(Ácido Linoleico)

FIGURA 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2009/069909

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C11C3/00 C11C3/04 C11C3/06 C11C3/10 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) 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, BIOSIS, COMPENDEX, FSTA, 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) the whole document	1-26
X	WO 2006/093874 A2 (UNIV MICHIGAN STATE [US]; BIOPLASTIC POLYMERS AND COMPOS [US]; NARAYAN) 8 September 2006 (2006-09-08) the whole document	1-26
X	ZORAN S PETROVICH: "Polyurethanes from Vegetable Oils" POLYMER REVIEWS, TAYLOR & FRANCIS INC, US LNKD- DOI:10.1080/15583720701834224, vol. 48, no. 1, 1 January 2008 (2008-01-01), pages 109-155, XP008121230 ISSN: 1558-3724 the whole document	1-26
☐ 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 29 April 2010		Date of mailing of the international search report 10/05/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Rooney, Kevin

71

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2009/069909

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 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
WO 2006093874 A2	08-09-2006	CA 2599593 A1	08-09-2006
		EP 1861351 A2	05-12-2007

 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: C11C 003/000	
22) Fecha de solicitud:		(71) Solicitante(s) BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE	
(30) Prioridad	(31) Prioridad 61/141,694	(32) Fecha 31/12/2008	(33) País US
		(72) Inventor(es) HERMAN PAUL BENECKE Y OTROS	
		(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 2010/078491 A1
	No. de solicitud PCT/US2009/069909		
(54) Título: PRE-ESTERIFICACIÓN DE POLIOLES PRIMARIOS PARA MEJORAR LA SOLUBILIDAD EN DISOLVENTES USADOS EN UN PROCESO DE POLIOL			

Resumen:

Métodos para pre-esterificar polioles primarios usados en convertir bioaceites, derivados de aceite, y aceites modificados en ésteres altamente funcionalizados, polioles de éster, amidas, y polioles de amida.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

73



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0069576

Bogotá D.C., Julio 18 de 2011 - 16:48:56

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	182169982	18/07/2011	41.083.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	VR. UNDITARIO	VR. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	571.000.00	571.000.00
				\$571.000.00

SON: **QUINIENTOS SETENTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-094684- -00000-0000

Fecha: 2011-07-28 11:09:54 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 76

COLO:00851- 841- 003-3

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 18 de 2011 - 16:49:15

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-

74

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0069556

Bogotá D.C., Julio 18 de 2011 - 16:48:56

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	182169982	18/07/2011	41.083.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	VR. UNDITARIO	VR. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	1611 TASA ANUAL A#OS 4 a 8 PARA MANTENIMIENTO DE PATENTE DE	301.000.00	301.000.00
				\$301.000.00

SON: **TRESCIENTOS UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-094684- -00000-0000

Fecha: 2011-07-28 11:09:54
Tra. 11 PATENTE IYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR. NUEVAS CR
Eve: 379 FASE NACIONAL II
Folios: 76

COLO:00851- 841-003-3

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 18 de 2011 - 16:49:14

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

75

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0071476

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	21 CERTIFICACIONES	14.000.00	14.000.00
				\$14.000.00
=====				

SON: **CATORCE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-094684- -00000-0000

Fecha: 2011-07-28 11:09:54 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eje: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 76

COLO: 00851-841-003-3.

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 - 16:38:27

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0071494

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	50005-01-03 CAMBIO DE MODALIDAD Y MODIFICACIONES EN LA CREACION CORRECCION A SOLICITUD EN TRAMITE / MODIFICA		118.000.00	118.000.00
				\$118.000.00

SON: **CIENTO DIECIOCHO MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-094684- -00000-0000

Fecha: 2011-07-28 11:09:54 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTE IYII Eve: 379 FASENACIONAL II
Act. 411 PRESENTACION Folios: 76

COLO: 00851- 841-003-3

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 - 16:38:27



No. 11-094684- -00000-0000

Fecha: 2011-07-28 11:09:54
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 379 FASENACIONALII
Folios: 76

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 ☐

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

REFERENCIA	Radicación No.	11 094684
	Solicitud internacional	PCT/US2009/069909
	Fecha inicio fase nacional	31/07/2011
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	14221

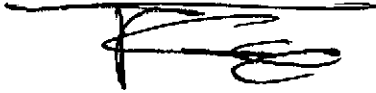
Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se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

1. Con respecto al resumen y de conformidad con lo dispuesto en el artículo 31 D. 486 en el cual se establece que el resumen consiste en una síntesis de la divulgación técnica contenida en la solicitud de patente, debe adecuar el resumen a lo dispuesto en dicha norma, teniendo en cuenta que el extracto permitirá precisar el objeto de la invención, sus elementos característicos y el campo de aplicación.
2. Si fuere el caso, el solicitante debe adjuntar la traducción de los anexos del reporte de examen preliminar internacional (Art. 36.2.b) del tratado PCT.
3. 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.
4. 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.

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)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 09 SET. 2011
adpa11