

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-081839-00000-0000

Fecha: 2011-06-30 12:40:48
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 379 FASENACIONALII
Folios: 85

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

11-81839

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

USO DE ACIDOS GRASOS COMO MATERIAL DE ALIMENTACION

EN PROCESO DE POLIOL

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.,

Boh, Ar, Rem
31-07-2011



PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-081839- -00000-0000

Fecha: 2011-06-30 12:40:48 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 85

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1 SOLICITUD DE:			
☒ 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. <u>PCT/US2009/069921</u> Fecha: <u>31 de diciembre de 2009</u> Publicación Internacional No. <u>WO 2010/078498 A1</u> Fecha: <u>08 de julio de 2010</u>			
6 Título (54) <u>USO DE ÁCIDOS GRASOS COMO MATERIAL DE ALIMENTACION EN PROCESO DE POLIOL</u>			
7 Clasificación Internacional (51) <u>C11C 003/000</u>			
8 Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
SI ☒ NO ☐	<u>US</u>	<u>31 de diciembre de 2008</u>	<u>61/141,882</u>

9

Comprobante de pago No.: 11-61498**Fecha: 24 de junio de 2011****Comprobante de pago No.: 11-62593****Fecha: 28 de junio de 2011****Comprobante de pago No.: 11-62674****Fecha: 28 de junio de 2011****Comprobante de pago No.: 11-62675****Fecha: 28 de junio de 2011**

10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 571.000.oo.
- ☒ Comprobante de pago por 17 reivindicaciones adicionales después de la décima reivindicación por \$459.000.oo.
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la Publicación Internacional WO 2010/078498 A1.
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☒ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

3

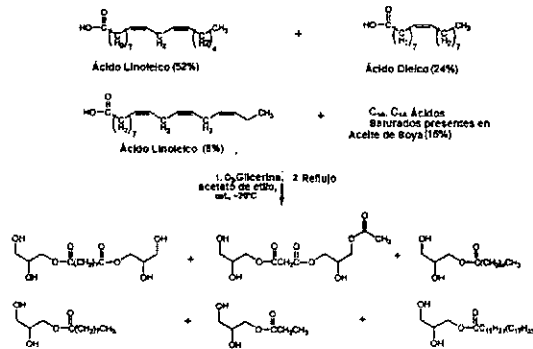
11

FIGURA CARACTERÍSTICA

12/12

FIGURA 12

Ozonólisis de Ácido de Soya en Acetato de Etilo en la Presencia de Glicerina Seguido por Reflujo



Ozonólisis de Ácido Abietico en la Presencia de Glicerina Seguido por Reflujo

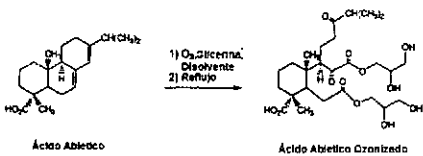


FIGURA 13

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 2010/078498 A1

Descripción:

Páginas en español 49

Reivindicaciones: Número (s) 27

Figuras: Número (s) 13

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

3. ☒ Extracto de publicación.

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

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

PCT

(51) International Patent Classification:

<i>C11C 3/00</i> (2006.01)	<i>C11C 3/06</i> (2006.01)
<i>C11C 3/04</i> (2006.01)	<i>C11C 3/10</i> (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/US2009/069921

(22) International Filing Date:

31 December 2009 (31.12.2009)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

61/141,882 31 December 2008 (31.12.2008) US

(71) Applicant (for all designated States except US): BAT-

TELLE MEMORIAL INSTITUTE [US/US]; 505 King Avenue, Columbus, OH 43201 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **BENECKE, Her-**

man, 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 et al.; Dinsmore & Shohl LLP,**
Fifth Third Center, One South Main Street - Suite 1300,
Dayton, OH 45402 (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).

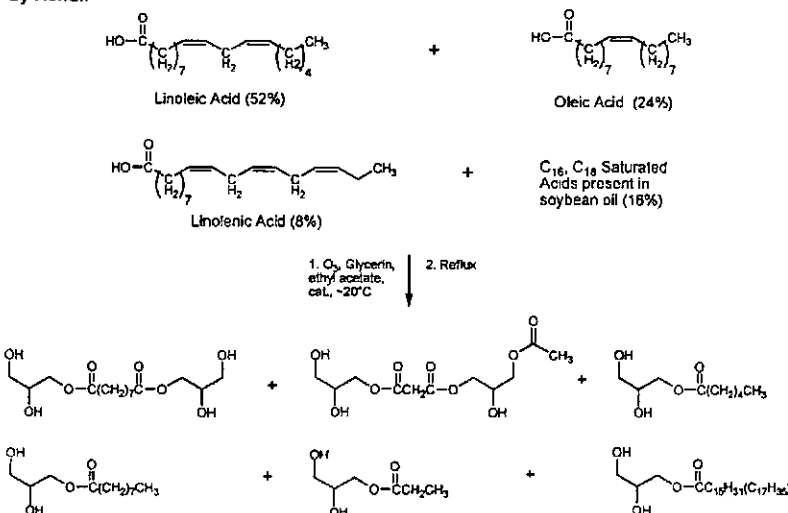
Declarations under Rule 4.17:

[Continued on next page]

(54) Title: USE OF FATTY ACIDS AS FEED MATERIAL IN POLYOL PROCESS

FIGURE 12

Ozonolysis of Soy Acid in Ethyl Acetate in the Presence of Glycerin Followed by Reflux



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

WO 2010/078498 A1

- *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))*
- 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))*

USO DE ÁCIDOS GRASOS COMO MATERIAL DE ALIMENTACIÓN EN

PROCESO DE POLIOL

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

Los polioles son muy útiles para la producción de recubrimientos basados
en poliuretano y espumas así como también aplicaciones de poliéster. El aceite de
soya, que se compone principalmente de ácidos grasos insaturados, es un
15 precursor potencial para la producción de polioles al agregar funcionalidad
hidroxilo a sus numerosos enlaces dobles. Es deseable que esta funcionalidad
hidroxilo sea primaria en lugar de secundaria para lograr reactividad de polirol
mejorada en la preparación de poliuretanos y poliésteres a partir de isocianatos y
ácidos carboxílicos, anhídridos, cloruros de ácidos o ésteres, respectivamente.
20 Una desventaja del aceite de soya que necesita una solución viable es el hecho de
que aproximadamente 16 por ciento de sus ácidos grasos son saturados y así no
es fácilmente susceptible de hidroxilación.

Un tipo de modificación de aceite de soya descrito en la bibliografía utiliza
25 hidroformilación para agregar hidrógeno y grupos formilo a través de sus enlaces
dobles, seguido por reducción de estos grupos formilo a grupos hidroximetilo.
Considerando que este método produce grupos hidroxilos primarios, las

desventajas incluyen el hecho de que se necesitan catalizadores de metal de transición costosos en ambas etapas y solo se introduce un grupo hidroxilo por enlace doble original. La monohidroxilación de aceite de soya mediante epoxidación seguida por hidrogenación o hidratación de enlace doble directa (típicamente acompañada con hidrólisis de triglicéridos no deseada) resulta en la generación de un segundo grupo hidroxilo por enlace doble original. La adición de dos grupos hidroxilo a través de los enlaces dobles de aceite de soya (dihidroxilación) requiere catálisis de metal de transición o uso estequiométrico de reactivos costosos tales como permanganato mientras que se generan grupos hidroxilo secundarios a diferencia de primarios.

La bibliografía describe la ozonólisis a baja temperatura de alquenos con alcoholes simples y catalizador de trifluoruro de boro seguido por reflujo para producir ésteres. Ver 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 mecanismo probable para la ozonólisis a baja temperatura discutida anteriormente se muestra en la Figura 1. Han mostrado que un molozónido se genera a relativamente bajas temperaturas en la presencia de un alcohol y un ácido de Bronsted o Lewis y que el aldehído se puede capturar mediante conversión a su acetal y el óxido de carbonilo se puede capturar mediante conversión a un hidroperóxido alcoxi. En la presencia de ozono el aldehído acetal se convierte al hidrotrióxido correspondiente a temperaturas relativamente bajas. Si la temperatura de reacción luego se eleva a la temperatura de reflujo general, los fragmentos de hidrotrióxido forman un éster por la pérdida de oxígeno y un equivalente de alcohol original. A temperaturas elevadas, y en la presencia de un ácido tal como trifluoruro de boro, el hidroperóxido alcoxi también eliminará el agua para formar un éster en rendimientos esencialmente cuantitativos. Este

proceso completo convierte cada carbón olefínico al carbón carbonilo de un grupo éster de tal manera que se producen dos grupos ésteres de cada doble enlace.

La Figura 1 es un esquema que representa las reacciones involucradas en las dos etapas de ozonólisis de un enlace doble generalizado en la presencia de un alcohol y el catalizador trifluoruro de boro.

La Figura 2 es un esquema que representa las reacciones involucradas en las dos etapas de ozonólisis de un enlace doble generalizado en la presencia de un poliol y el catalizador trifluoruro de boro.

La Figura 3 es un esquema que representa las etapas y productos específicos involucrados en la conversión de una molécula de aceite de soya idealizada mediante ozonólisis y transesterificación de triglicéridos en la presencia de glicerina y trifluoruro de boro a un éster de alcohol con las proporciones relativas de los ácidos grasos individuales indicados. Se muestran los procesos y productos principales de cada ácido graso.

La Figura 4 es un esquema que representa las etapas involucradas en la conversión de una molécula de soya idealizada por ozonólisis y la transesterificación de triglicéridos en la presencia de metanol y trifluoruro de boro para dividir ésteres de metilo como intermedios. Se indican los procesos e intermedios primarios de cada ácido graso.

La Figura 5 es un esquema que representa los procesos de amidificación y productos de partida con el intermedio dividido de ésteres de metilo (después de

ozonólisis inicial y transesterificación de triglicéridos) y luego se hace reaccionar con dietanolamina para producir el producto de alcohol amida final.

La Figura 6 es un diagrama de flujo esquemático que muestra un método para preparar alcoholes de éster de aceite vegetal mediante preparación inicial de ésteres de alquilo seguido por transesterificación con glicerina o cualquier poliol.

La Figura 7 es un esquema que representa la amidificación de triglicérido de ácidos grasos en la estructura principal del triglicérido para generar alcoholes amida de ácido graso.

La Figura 8 es un esquema que representa la transesterificación de los ácidos grasos en la estructura principal del triglicérido para generar alcoholes de éster de ácido graso.

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

La Figura 10 muestra ejemplos de varios amida polioles azelaicos y amida polioles híbridos que se pueden hacer utilizando los métodos de la presente invención.

La Figura 11 muestra ejemplos de varios ésteres de soya híbridos y amida polioles que se pueden hacer utilizando los métodos de la presente invención.

La Figura 12 muestra un diagrama de reacción con los ácidos grasos individuales presentes en el ácido de soya y su reacción con ozono en la presencia de glicerina.

5 La Figura 13 muestra un diagrama de reacción para ácido abiético con ozono en la presencia de glicerina.

En general, se describen los métodos para la ozonólisis y la transesterificación de aceites biobasados, derivados de aceites, o aceites
10 modificados para generar ésteres altamente funcionalizados, ésteres de alcoholes, amidas, y alcoholes amida. Por aceites biobasados, nos referimos a aceites vegetales o grasas animales que tienen por lo menos una estructura principal del triglicérido, en donde por lo menos un ácido graso tiene por lo menos un enlace doble. Por derivados de aceites biobasados, nos referimos a derivados de aceites
15 biobasados, tal como aceite de soya hidroformilado, aceite de soya epoxidizado hidrogenado, y similares en donde la derivación de ácido graso ocurre a lo largo de la estructura principal del ácido graso. Por aceites modificados biobasados, nos referimos a aceites biobasados que se han modificado mediante transesterificación o amidificación de los ácidos grasos en la estructura principal
20 del triglicérido.

Un método amplio para producir un éster incluye hacer reaccionar un aceite biobasado, derivado de aceite, o aceite modificado con ozono y alcohol a una temperatura entre aproximadamente -80°C a aproximadamente 80°C para
25 producir productos intermedios; y someter a reflujo los productos intermedios o hacer reaccionar adicionalmente a temperatura más baja que la temperatura de reflujo; en donde los ésteres se producen a partir de los productos intermedios en

sitios de enlaces dobles, y sustancialmente todos los ácidos grasos se transesterifican a ésteres en los sitios de glicérido. Los ésteres se puede amidificar opcionalmente, si se desea.

5 Otro método amplio para producir amidas incluye amidificar un aceite biobasado, o derivado de aceite de tal manera que sustancialmente todos los ácidos grasos se amidifican en los sitios de glicérido; hacer reaccionar el aceite biobasado amidificado, o derivado de aceite con ozono y alcohol a una temperatura entre aproximadamente -80°C a aproximadamente 80°C para
10 producir productos intermedios; someter a reflujo los productos intermedios o hacer reaccionar adicionalmente a temperatura más baja que la temperatura de reflujo, en donde se producen los ésteres a partir de los productos intermedios en sitios de enlaces dobles para producir un éster/amida híbrido.

15 La ozonólisis de olefinas se realiza típicamente de temperaturas moderadas a elevadas por lo cual el molozónido formado inicialmente se redispone al ozónido que luego se convierte a una variedad de productos. Aunque no se desea estar limitado por la teoría, se considera actualmente que el mecanismo de esta redistribución involucra la disociación en un aldehído y un óxido de carbonilo
20 inestable que se recombina para formar el ozónido. La descripción aquí se proporciona para ozonólisis a baja temperatura de ácidos grasos que produce un producto de éster de alcohol sin ningún ozónido, o sustancialmente ningún ozónido como se muestra en la Figura 2. Se ha descubierto que si un poliol primario tal como glicerina se utiliza en este proceso principalmente tal un grupo
25 hidroxilo se utilizará para generar funcionalidad de éster y los grupos de alcohol restantes permanecerán pendientes en la generación de éster glicéridos. Por poliol primario nos referimos a un poliol utilizado como un reactivo en el proceso de

ozonólisis que utiliza por lo menos uno de sus grupos hidroxilo en la formación de enlaces de éster a componentes de ácido graso en la generación del producto poliol.

5 Un método básico involucra la ozonólisis combinada y la transesterificación de un aceite biobasado, derivado de aceite, o aceite modificado para producir ésteres. Como se muestra en la Figura 1, si se utiliza un monoalcohol, el proceso produce un éster. Como e muestra en la Figura 2, si se utiliza un poliol, se hace un éster de alcohol.

10 El proceso típicamente incluye el uso de un catalizador de ozonólisis. El catalizador de ozonólisis es generalmente un ácido de Lewis o un ácido Bronsted. Los catalizadores adecuados 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), zeolitas (ácido sólido), tamices moleculares (ácido sólido), ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido acético, y hidrácidos (tales como ácido clorhídrico). El catalizador de ozonólisis puede ser un catalizador ácido unido a resina, tal como SiliaBond ácido propilsulfónico, o Amberlite® IR- 120 (resinas macrorreticulares o resinas celulares
15 o sílice unida covalentemente a grupos de ácido sulfónico o ácido carboxílico). Una ventaja de un ácido sólido o catalizador ácido unido a resina es que este se puede remover de la mezcla de reacción mediante filtración simple.

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

El proceso puede tener lugar en la presencia de un disolvente, si se desea. Los disolventes adecuados incluyen, pero no se limitan a, disolventes de éster, disolventes de cetona, disolventes clorinados, disolventes de amida, o combinaciones de los mismos. Ejemplos de disolventes adecuados 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 éster de alcohol. Los polioles adecuados 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 proceder con demasiada lentitud para ser práctico en un proceso comercial y el tiempo de reacción extendido puede llevar a oxidación no deseada del monoalcohol mediante ozono. Por lo tanto, puede ser deseable incluir un oxidante.

Los oxidantes adecuados incluyen, pero no se limitan a, peróxido de hidrógeno, Oxone® (peroximonosulfato de potasio), ácido de Caro, o combinaciones de los mismos.

El uso de un aceite modificado, que se ha transesterificado a ésteres o acidificado a los sitios de glicérido de ácido graso antes de hacer reaccionar con el ozono y alcohol, permite la producción de C₉ o ésteres de azelato (el principal componente en la mezcla de reacción) en la cual el éster en un extremo del diéster de azelato es diferente del éster en el otro extremo o la producción de amida ésteres híbridos en los que una amida se posiciona en un extremo del

azelato y un éster está en el otro extremo. Con el fin de producir una composición de éster híbrido, el alcohol utilizado en la ozonólisis es diferente del alcohol utilizado para transesterificar los ésteres en los sitios de glicérido de ácido graso.

5 El precio de los aceites vegetales, grasas animales, y glicerina y otros polioles primarios contribuyen significativamente al costo completo del proceso de poliol descrito anteriormente. Entre el 2006 y el 2008, el precio del aceite de soya se incrementa de aproximadamente \$0.25-0.30 por libra a aproximadamente \$0.60 por libra, principalmente como un resultado de la plantación incrementada de maíz
10 versus soya. Así, se desea el uso de un alimento alternativo.

Se pueden utilizar ácidos grasos y derivados de ácidos grasos como un material de alimentación alternativo que reemplaza ya sea parcialmente o completamente aceites biobasados, derivados de aceites, aceites modificados, y/o
15 polioles primarios pre-esterificados con ácidos grasos y/o mono-oles pre-esterificados con ácidos grasos (descritos en Solicitud Provisional EE.UU. No. De Serie 61/141/694, presentado en diciembre 28, 2008, titulada Pre-Esterificación de Polioles Primarios para Mejorar la solubilidad en Disolventes Utilizados en el Proceso de Poliol (expediente de abogado No. BAT 0142 MA) que se incorpora
20 aquí como referencia), aunque produciendo una composición de producto similar. Los derivados de ácido graso incluyen, pero no se limitan a, monoésteres de ácido graso.

Se pueden utilizar los ácidos grasos derivados de aceites vegetales o
25 grasas animales. El uso de ácido de soya (la mezcla de ácidos grasos obtenidos cuando se hidroliza aceite de soya) proporciona una mezcla de componentes de poliol individual que es muy similar a la composición de poliol obtenida cuando se

utiliza aceite de soya. Un diagrama de reacción que indica los ácidos grasos individuales presentes en el ácido de soya y su reacción con ozono en la presencia de glicerina se muestra en la Figura 12. El hecho de que se obtengan polioles con composiciones similares cuando se hace reaccionar ya sea el 100% de aceite de soya o 100% de ácido de soya con glicerina y ozono indica que la transesterificación (aceite de soya y glicerina) y la esterificación (ácido de soya y glicerina) puede proporcionar casi la misma composición del poliol.

Amidificar los ácidos grasos directamente con aminas es difícil porque esto requiere un exceso de temperaturas de 200° C para descomponer las sales amina inicialmente formadas. Aunque esto no es un proceso generalmente deseable pueden existir situaciones en las que es aceptable.

Un material que puede tener utilidad excepcional como un material de alimentación es tall oil que se deriva del proceso del papel kraft utilizado para preparar papel a partir de la pulpa de árbol de pino. El tall oil no es actualmente un aceite porque está compuesto principalmente de ácidos grasos tales como ácido oleico, linoleico, y palmítico. (El término "aceite" se reserva usualmente para los triglicéridos cuando se derivan de fuentes vegetales). El tall oil también contiene ácidos de resina tales como ácido abiético que tiene múltiples anillos fusionados e insaturados que producirán ramificaciones como se muestra en la Figura 13. La ramificación de poliol generalmente proporciona propiedades mejoradas en espumas de poliuretano derivadas. El uso de tall oil se puede impulsar por el hecho de que actualmente es mucho menos costoso que el aceite de soya. Otra ventaja del tall oil es que este no se utiliza como una fuente de alimento. Por consiguiente, los incrementos de precio para el tall oil no resultarán de la competencia para su uso como fuente de alimento.

Los ésteres producidos por el proceso se pueden amidificar opcionalmente para formar amidas. Un método de acidificación de los ésteres para formar amidas es al hacer reaccionar una amina alcohol con los ésteres para formar las amidas.

5 El proceso de acidificación puede incluir calentar la mezcla de éster/ amina alcohol, destilar la mezcla de éster/ amina alcohol, y/o someter a reflujo la mezcla de éster/ amina alcohol, con el fin también de conducir la reacción a la terminación. Se puede utilizar un catalizador de amidificación, aunque este no es necesario si la amina alcohol es etanolamina, debido a sus tiempos de reacción

10 relativamente cortos, o si se le permite a la reacción proceder durante periodos de tiempo adecuados. Los catalizadores adecuados incluyen, pero no se limitan a, trifluoruro de boro, metóxido de sodio, yoduro de sodio, cianuro de sodio, o combinaciones de los mismos. Otro método amplio para producir amidas incluye amidificar un aceite biobasado, o derivado de aceite de tal manera que

15 sustancialmente todos los ácidos grasos se amidifican en los sitios de triglicérido, como se muestra en la Figura 7. El aceite biobasado amidificado, o derivado de aceite luego se hace reaccionar con ozono y alcohol para producir ésteres en los sitios de enlace doble. Este proceso permita la producción de éster/ amidas híbridos.

20

El éster en el éster/ amida híbrido se puede amidificar opcionalmente. Si se utiliza una amina alcohol diferente para el proceso de amidificación inicial de aquel utilizado en el segundo proceso de amidificación, entonces el C₉ o las diaminas híbridas de ácido azelaico (el componente principal en la mezcla de reacción) que

25 se producirán en esa la funcionalidad amida en un extremo de la molécula es diferente de las funcionalidad amida en el otro extremo.

ÉSTER POLIOLES

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

En general, la ozonólisis de aceite de soya se realiza típicamente en la presencia de un catalizador, tal como cantidades catalíticas de trifluoruro de boro o ácido sulfúrico (por ejemplo, 0.01-0.25 equivalentes), y glicerina (por ejemplo 0.4-4 equivalentes de glicerina) (comparado con el número de enlace doble reactivo más sitios de triglicérido) a aproximadamente -80°C a aproximadamente 80°C (preferiblemente aproximadamente 0°C a aproximadamente 40°C) en un disolvente tal como aquel descrito aquí.

Se espera que los agentes de deshidratación tales como los tamices moleculares y el sulfato de magnesio estabilizarán el producto de éster al reducir la hidrólisis del producto de éster durante la etapa de reflujo con base en los precedentes químicos.

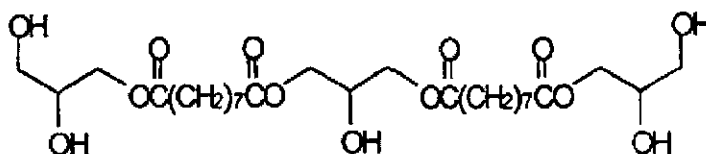
La terminación de la ozonólisis se indica por una solución de prueba de yoduro de potasio/ almidón, y la mezcla de reacción se somete a reflujo típicamente una hora o más en el mismo recipiente de reacción. Se remueve el trifluoruro de boro o ácido sulfúrico mediante tratamiento con carbonato o bicarbonato de sodio o potasio, y la solución de acetato de etilo resultante se lava con agua para remover la glicerina.

Un beneficio de la utilización de trifluoruro de boro o ácido sulfúrico como el catalizador es que este también funciona como un catalizador de transesterificación efectivo de tal manera que la glicerina también experimenta reacciones de transesterificación en el sitio de la estructura principal del triglicérido de ácido graso original aunque parcial o completamente desplaza la glicerina original del ácido graso. Aunque no se desea estar limitado por la teoría, se considera que este proceso de transesterificación ocurre durante la etapa de reflujo luego de la ozonólisis a baja temperatura. Otros ácidos de Lewis y Bronsted también pueden funcionar como catalizadores de transesterificación (véase la lista aquí).

La espectroscopia IR y RMN de protón combinadas confirman que los principales procesos y productos de partida con una molécula de aceite de soya idealizada que muestra las proporciones relativas de los ácidos grasos individuales son principalmente 1-monoglicéridos cuando un exceso de poliol primario se utiliza como se indica en la Figura 3. Sin embargo, también se producen algunos 2-monoglicéridos y diglicéridos. Si se desea la funcionalidad de diglicérido en el producto poliol, se utilizan menores cantidades de poliol primario. La Figura 3 ilustra las reacciones típicas de una molécula de aceite de soya idealizado. La figura 3 muestra también que los grupos monoglicérido se llegan a

adherir a cada átomo de carbono olefínico original y los grupos de carboxílicos de ácido graso originales también se transesterifican principalmente a grupos monoglicérido para generar una mezcla de principalmente 1-monoglicéridos, 2-monoglicéridos y diglicéridos. Así, no sólo los grupos de ácidos grasos insaturados se multiplican derivados por la glicerina, sino que el 16% de ácidos grasos saturados también se convierten principalmente a monoglicéridos mediante transesterificación en sus sitios de ácido carboxílico.

Se utiliza la glicerina (por ejemplo, cuatro equivalentes) con el fin de producir principalmente monoglicéridos en los sitios de enlace doble y se minimiza la formación de diglicéridos y triglicéridos mediante reacción adicional de los grupos de producto de alcohol pendientes con los intermediarios de ozonólisis. Sin embargo, los diglicéridos llegarán a ser más prevalentes a concentraciones de poliol primario más bajas y los diglicéridos pueden aún funcionar como polioles, ya que tienen grupos hidroxilo disponibles. Una estructura típica para los diglicéridos se muestra adelante como la Fórmula I.



Esto se deduce, ya que a mayor concentración de glicerina, mayor la probabilidad de que, una vez un grupo hidroxilo de una molécula de glicerina (preferiblemente grupos hidroxilo primario) reacciona con cualquiera de los intermediarios de óxido de carbonilo o aldehído, los grupos hidroxilo restantes en esa molécula tampoco estarán involucrados en este tipo de reacciones. Los 1-monoglicéridos tienen una combinación 1:1 de grupos hidroxilo primarios y secundarios para la preparación de los poliuretanos y los poliésteres. La combinación de más grupos reactivos hidroxilo primario y menos grupos reactivo

hidroxilo secundarios puede conducir a curado rápido inicial y a la construcción de viscosidad rápida inicial seguida por una cura final más lenta. Sin embargo, cuando se utilizan polioles de partida sustancialmente y exclusivamente compuesto de grupos hidroxilo primarios tales como trimetilolpropano o pentaeritritol, sustancialmente todos los grupos hidroxilo pendientes necesariamente serán primarios en naturaleza y tendrán aproximadamente igual reactividad inicial.

Aunque no se muestra en la Figura. 2, también se forman acetales de cinco miembros (1,3-dioxolanos), y éstos producirán inicialmente sólo 2-monoglicéridos, que tienen sólo grupos hidroxilo primarios. También se forman acetales de seis miembros (1,3-dioxanos) que tienen grupos hidroxilo secundarios.

Aunque no se muestra en la Figura. 2, también se forman diglicéridos en ambas rutas superior e inferior cuando las concentraciones de glicerina en la fase reactiva son relativamente bajas. Teniendo en cuenta la ruta superior (que procede a la terminación significativamente más rápida que la ruta inferior cuando hay suficiente ozono), se puede observar que inicialmente se forma 1-monoglicéridos también se pueden formar acetales con intermedios aldehído que a lo último se convertirán en diglicéridos. Teniendo en cuenta la ruta inferior, también se puede observar que los grupos hidroxilo pendientes de intermedios alcoxi hidroperóxido formados inicialmente o 1-monoglicéridos, pueden reaccionar con los óxidos de carbonilo altamente reactivos para formar glicerina bis (hidroperóxidos alcoxi), que se someterán a las reacciones de eliminación para formar diglicéridos. Es evidente que las relaciones de monoglicérido /diglicérido deben aumentar con concentraciones incrementadas de polioles primarios en la fase reactiva debido a la probabilidad incrementada resultante de colisiones de

aldehídos intermedios o intermedios de óxido de carbonilo con glicerina, y a diferencia de los monoglicéridos o hidroperóxidos alcoxi inicialmente formados.

Cabe notar que las relaciones de monoglicérido/ diglicérido incrementadas
5 resultan en relaciones de hidroxilos primarios/ secundarios incrementadas que se desean debido a la mayor reactividad de los grupos hidroxilo primarios en la formación de poliuretanos y poliésteres en la reacción con isocianatos y ácidos carboxílicos o sus equivalentes, respectivamente. Por lo tanto, los métodos descritos para incrementar la concentración de polioles primarios en disolventes
10 de éster ventajosamente incrementan las relaciones del grupo hidroxilo primario /secundario.

El peso teórico para la preparación de monoglicéridos de aceite de soya
mostrado anteriormente es de aproximadamente dos veces el peso de partida del
15 aceite de soya, y los rendimientos observados están cerca a este factor. Así, el costo de los materiales para esta transformación está cercano al promedio del costo por libra de aceite de soya y glicerina.

Los glicérido alcoholes obtenidos son claros e incoloros y tienen baja a
20 moderadamente baja viscosidad. Cuando se utiliza acetato de etilo como el disolvente, los valores de hidroxilo varían de aproximadamente 90 a aproximadamente 400, el ácido que depende de la relación de glicerina a aceite de soya o glicerina pre-esterificada, los valores de material de partida varían de 2 a aproximadamente 12, y los contenidos de glicerina se reducen a <1% con dos
25 lavados de agua o de carbonato de potasio.

Cuando se utilizan los disolventes de éster tales como acetato de etilo, hay una posibilidad para una reacción secundaria en la producción de glicérido alcoholes de aceite vegetal (o grasa animal) (ejemplo para el aceite de soya mostrado en la Figura 3), o ésteres de alcoholes en general, que implica la transesterificación de los grupos hidroxilo libres en estos productos con el disolvente éster para formar grupos hidroxilo cubiertos por ésteres. Cuando se utiliza acetato de etilo, los ésteres de acetato se forman en los sitios de hidroxilo, resultando en la cobertura de algunos grupos hidroxilo de tal manera que no están más disponibles para reacción adicional para producir espumas y recubrimientos.

Si se incrementa la cantidad de cobertura de éster, el valor de hidroxilo se reducirá, proporcionando así un medio para reducir y ajustar los valores de hidroxilo. La cobertura de éster también puede ser deseable, ya que durante la purificación de los productos poliol mediante lavado con agua, la solubilidad en agua del producto de éster de alcohol éster producto se reduce proporcionalmente conduciendo a una menor pérdida de producto de poliol en la capa acuosa.

Varios métodos están disponibles para controlar las reacciones cobertura de ésteres, y por lo tanto el valor de hidroxilo del éster de alcohol.

Un método se muestra en la Figura 6, que ilustra un método alternativo para preparar glicérido alcoholes de aceite vegetal, o ésteres de alcoholes, en general, al hacer reaccionar (transesterificación), al mezcla de éster de metilo de aceite vegetal (como se muestra en la Figura 4), o cualquier mezcla de éster de alquilo de aceite vegetal con glicerina, o cualquier otro poliol tal como trimetilolpropano o pentaeritritol, para formar la misma composición del producto mismo mostrada en la Figura 3, o ésteres de alcoholes relacionados, si no se utilizan ésteres como disolventes en la etapa de transesterificación. También, si se utilizan ésteres como

disolventes en la mezcla de transesterificación de la Figura 4 (ésteres de alquilo) con un poliol, se esperaría un tiempo de reacción más corto en comparación a la transesterificación de los ácidos grasos en la estructura principal de los triglicéridos (como se muestra en la Figura 3), conduciendo por lo tanto cobertura de éster reducida de los grupos hidroxilo. Este método tiene un mérito en sí mismo, implica una etapa extra que la secuencia mostrada en la Figura 3.

Otro método para controlar la cobertura de éster en general es utilizar disolventes que no son ésteres (tales como amidas tales como NMP (1-metil-2-pirrolidinona) y DMF (N,N-dimetil formamida); cetonas, o disolventes clorinados) y no se pueden ingresar en reacciones de transesterificación con el producto o grupos hidroxilo reactivos. Alternativamente, se pueden utilizar "ésteres impedidos" tal como pivalatos de alquilo (metilo, etilo, etc.) (2,2-dimetilpropionatos de alquilo) y 2- metilpropionatos de alquilo (isobutiratos). Este tipo de éster impedido podría servir como un disolvente reciclable alternativo para aceites vegetales y glicerina, aunque su tendencia a entrar en reacciones de transesterificación (como lo hace el acetato de etilo) se impediría significativamente debido al impedimento estérico. El uso de isobutiratos y pivalatos proporciona las buenas propiedades de solubilización de los ésteres son cobertura de éster para proporcionar máxima valor hidroxilo como se desee.

Otra forma para controlar la cobertura de éster es variar el tiempo de reflujo. Incrementar el tiempo de reflujo incrementa la cantidad de cobertura de éster si se utilizan ésteres como disolventes de ozonólisis.

La cobertura de éster de funcionalidad poliol también se puede controlar al transesterificar primero la estructura principal del triglicérido, como se muestra en

la Figura 8 y se describe en el Ejemplo 2, y luego realizar ozonólisis, como se describe en el Ejemplo 3, resultando en un tiempo de reacción más corto cuando se utilizan ésteres como disolventes.

5 Se ha utilizado lavado de agua o carbonato de potasio del producto en soluciones de acetato de etilo para remover la glicerina. Debido al alto contenido de hidroxilo de muchos de estos productos, la división en partes de agua lleva a pérdida extrema de rendimiento de éster poliol. Se espera que utilizando agua que contiene la cantidad apropiada de sal disuelta (cloruro de sodio, carbonato de
10 potasio, u otros) llevará a pérdida de producto reducida observada con lavado de agua. Aunque no se ha demostrado, la glicerina utilizada presumiblemente se puede separar de los lavados con agua mediante destilación simple.

 Con el fin de remover el catalizador ácido no unido a resina, trifluoruro de
15 boro efectivamente sin división en partes de agua, se han utilizado resinas básicas, tales como Amberlyst® A-21 y Amberlyst® A-26 (resinas macrorreticulares o gellular de sílice unido covalentemente a grupos amina o hidróxido de amonio cuaternario). El uso de estas resinas también puede ser
 benéfico debido a que el reciclaje de catalizador potencial mediante tratamiento
20 térmico libera el trifluoruro de boro de cualquier resina o mediante tratamiento químico con ión hidróxido. Se ha utilizado, carbonato de sodio para secuestrar y también descomponer el catalizador de trifluoruro de boro.

 La presente invención permite la preparación de una única mezcla de
25 componentes que son todos en extremo funcionalizados con alcohol o grupos poliol. La evidencia indica que cuando estas mezclas se hacen reaccionar con poliisocianatos para formar poliuretanos, las mezclas resultantes de componentes

de poliuretanos se plastifican una a la otra de tal manera que se ha medido una muy baja temperatura de transición de vidrio para el poliuretano mezclado. Esta transición de vidrio es aproximadamente 100° C más baja que la esperada con base solamente en los valores hidroxilo de otros polioles biobasados, ninguno de los cuales se ha transesterificado o amidificado en la estructura principal del glicérido. También, los polioles derivados de estos ácidos grasos divididos tienen bajas viscosidades y mayores movilidades moleculares en comparación con aquellos polioles biobasados no divididos, que llevan a reacciones más eficientes con con poliisocianatos y la incorporación molecular en la matriz del polímero. Este efecto se manifiesta en poliuretanos derivados de los polioles de la presente invención que dan extractables significativamente menores en comparación con otros polioles biobasados cuando se extrae con un disolvente polar tal como N,N-dimetilacetamida.

AMIDA ALCOHOLES

La siguiente sección discute la producción de alcoholes amida altamente funcionalizados a partir de aceite de soya mediante ozonólisis en la presencia de metanol y trifluoruro de boro seguido por la amidificación con amina alcoholes.

Con referencia ahora a las Figuras 4 y 5.

Se realiza ozonólisis de aceite de soya en la presencia de cantidades catalíticas de trifluoruro de boro (por ejemplo, 0.25 equivalente con respecto a todos los sitios reactivos) a 20-40° C en metanol como el disolvente reactivo. Se anticipa que concentraciones significativamente menores de trifluoruro de boro o u otras ácidos de Lewis o Bronsted se pueden utilizar en esta etapa de ozonólisis (ver la lista de catalizadores específicos adelante). Se indica la terminación de la

ozonólisis mediante una solución de prueba de yoduro de potasio/ almidón externa. Esta mezcla de reacción luego se somete a reflujo típicamente una hora en el mismo recipiente de reacción. Como se mencionó anteriormente, además de servir como un catalizador en la deshidratación de metoxi hidroperóxidos intermedios y la conversión de aldehídos a acetales, el trifluoruro de boro también 5 sirve como un catalizador de transesterificación efectivo para generar una mezcla de ésteres de metilo en los sitios de éster de ácido graso originales en la estructura principal del triglicérido aunque desplazando la glicerina del triglicérido. Se anticipa que otros ácidos de Lewis y Bronsted se pueden utilizar para este propósito. Así no solo se convierten todos los átomos de carbono de enlace doble 10 de grupos de ácido graso insaturados a ésteres de metilo mediante metanol, pero el 16% de los ácidos grasos saturados también se convierten a ésteres de metilo mediante transesterificación en sus sitios de ácido carboxílico. La espectroscopía IR y la RMN de protón combinada y el análisis GC indican que el proceso principal y los productos de partida con una molécula de aceite de soya idealizada que 15 muestran las proporciones relativas de los ácidos grasos individuales son principalmente como se indica en la Figura 4.

La amidificación de la mezcla de éster de metilo se realiza con las aminas 20 alcoholes dietanolamina, diisopropanolamina, N-metiletanolamina, N-etiletanolamina, y etanolamina. Estas reacciones utilizan típicamente 1.2- 1.5 equivalentes de amina y se llevan a la siguiente terminación mediante destilación a presión ambiente del disolvente metanol y el metanol se libera durante la amidificación, o solo calor bajo reflujo, o a bajas temperaturas. Estas reacciones 25 de amidificación se catalizan mediante trifluoruro de boro o metóxido de sodio que se remueven después de que se completa esta reacción mediante tratamiento con las resinas de base fuerte Amberlyst A-26® o la resina de ácido fuerte Amberlite®

IR- 120, respectivamente. Se monitorea la remoción del trifluoruro de boro por las pruebas de fuego sobre alambre de cobre en donde el trifluoruro de boro da una llama verde. Después de las reacciones de amidificación con amina alcoholes, los amina alcoholes se remueven mediante destilación de ruta corta utilizando un aparato de destilación de ruta corta Kugelrohr a temperaturas típicamente que varían de 70° C a 125° C y presiones que varían de 0.02-0.5 Torr.

La espectroscopia IR y RMN de protón combinadas indican que los proceso de acidificación principales y los productos de partida con los ésteres de metilo que se dividen después de ozonólisis inicial y que luego se hacen reaccionar con una amina alcohol tal como dietanolamina son principalmente como se indican en la Figura 5. Así, no solo se convierten los grupos de ácido graso insaturados de aceite de soya múltiples a alcoholes amida o amida polioles en sus sitios olefínicos así como también los sitios de triglicérido de ácido graso, sino que también se convierte el 16% de ácidos grasos saturados a alcoholes amida o amida polioles en sus sitios de ácido graso.

Se puede reciclar el catalizador de trifluoruro de boro mediante co-destilación de dietanolamina, debido a la fuerte complejación del trifluoruro de boro con aminas.

Un problema que se ha identificado es la oxidación de monoalcoholes tales como metanol, que se utiliza como un disolvente y reactivo, mediante ozono para productos oxidados (tales como ácido fórmico, que se oxida adicionalmente a ésteres de formato, cuando se utiliza metanol). Los métodos que se han evaluado para minimizar este problema se enumeran adelante:

(1). Desarrollar ozonólisis a temperaturas reducidas, que varían de aproximadamente -78°C (temperatura de hielo seco) a aproximadamente 20°C ;

(2). Desarrollar reacción de ozonólisis con alcoholes menos propensos a la oxidación que el metanol tal como alcoholes primarios (etanol, 1-propanol, 1-butanol, etc.), alcoholes secundarios (2-propanol, 2-hidroxibutano, etc.), o alcoholes terciarios, tales como butanol terciario;

(3). Desarrollar reacción de ozonólisis utilizando codisolventes no reactivos de ozono alternativos (ésteres, cetonas, amidas terciarias, cetonas, disolventes clorinados) donde cualquier monoalcohol utilizado como un reactivo está presente en concentraciones mucho más bajas y así competiría menos efectivamente para la oxidación con ozono.

Se puede reciclar el catalizador de trifluoruro de boro mediante co-distilación durante la destilación de dietanolamina, debido a la fuerte complejación del trifluoruro de boro con aminas.

Todos los ejemplos aquí son solamente ilustrativos de aspectos tópicos de la invención y no significan que limitan la invención en forma.

Ejemplo 1

Este ejemplo muestra un procedimiento para hacer glicérido alcoholes o principalmente monoglicéridos de aceite de soya como se muestra en la Figura 3 (que incluye también productos tales como aquellos en la Figura 9 A, B, C).

Todas las etapas para hacer glicérido alcoholes se realizan bajo un manto de Argón. La ozonólisis de aceite de soya se lleva a cabo al pesor primero 20.29 gramos de aceite de soya (0.02306 mol ; $0.02036 \times 12 = 0.2767 \text{ mol}$ enlace doble más sitios reactivos de triglicérido) y 101.34 gramos de glicerol (1.10 mol ; 4 veces de exceso molar) en un matraz de fondo redondo de 3 cuellos de 500 mL. Un agitador magnético, acetato de etilo (300 mL) y trifluoruro de eterato de boro dietilo (8.65 mL) se agregan al matraz de fondo redondo. Una termocupla, tubo de aspersión, y condensador (con una entrada de gas adherida a un burbujeador que contiene yoduro de potasio (1% en peso) en solución de almidón (1%) se adhieren al matraz de fondo redondo. El matraz de fondo redondo se coloca en un baño de agua- hielo sobre una placa agitadora magnética para mantener la temperatura interna a $10\text{-}20^\circ \text{ C}$, y se burbujea ozono a través del tubo de aspersión en la mezcla durante 2 horas hasta que la reacción se indica por ser completa mediante apariencia de un color azul en la solución de yoduro de almidón. Se remueven el tubo de aspersión y el baño de hielo- agua, y se utiliza una manta de calentamiento para someter a reflujo esta mezcla durante 1 hora.

Después de enfriamiento a temperatura ambiente, se agrega carbonato de sodio (33 g) para neutralizar el trifluoruro de boro. Se agita esta mezcla durante la noche, después de lo cual se agrega agua destilada (150 mL) y la mezcla se agita de nuevo bien. La capa de acetato de etilo se remueve en un embudo separador y se remezcla con agua destilada (100 mL) durante 3 minutos. La capa de acetato de etilo se coloca en un matraz Erlenmeyer de 500 mL y se seca con sulfato de sodio. Una vez seca, la solución se filtra utilizando un embudo Buchner poroso grueso, y el disolvente se remueve en un evaporador rotatorio (60° C a aproximadamente 2 Torr). El peso final de este producto es 41.20 gramos que corresponde a un rendimiento de 84.2% cuando el rendimiento teórico se basa en

la formación exclusiva de monoglicéridos. Los valores de ácido e hidroxilo son 3.8 y 293.1 respectivamente. La espectroscopia de RMN de protón produce un espectro complejo, pero la mayor porción coincide con el espectro de bis (2,3-dihidroxi-1-propil) azelato con base en las comparaciones con los ésteres de 1-monoglicérido auténticos.

Ejemplo 2

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

Se agrega aceite de soya a un matraz que contiene propilenglicol (1 mol de aceite de soya/6 mol de propilenglicol) y carbonato de litio (1.5% en peso de aceite de soya), y el matraz se calienta a 185° C durante 14 hrs. El producto se enjuaga con agua destilada caliente y se seca. La espectroscopia RMN de protón indica la presencia de monoéster de 1 -propilenglicol y no mono-, di- o triglicéridos.

Cuando se hace reaccionar con glicerina, una relación de 1 mo de aceite de soya/20 mol de glicerina se utiliza cuando la reacción se realiza a 220° C durante 100 hrs para maximizar la cantidad de monoglicéridos que dan una composición que contiene 70% de monoglicéridos, 29% de diglicéridos y una traza de triglicérido (soyato de glicerilo).

Ejemplo 3

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

Se transesterifica inicialmente aceite de soya con glicerina como se especifica en el Ejemplo 2 para producir soyato de glicerilo. Se hace reaccionar 50.0 g de soyato de glicerilo con ozono en la presencia de 130 g d propilenglicol, 5 eterato de trifluoruro de boro (13.4 mL) en cloroformo (500 mL). La ozonólisis se realiza a temperatura ambiente hasta que se indica que está completa al pasar los gases efluentes de la reacción en un 1% de solución indicadora de ozono de yoduro de potasio/almidón y someter a reflujo la solución de ozonólisis durante una hora. La mezcla se agita con 60 g de carbonato de sodio durante 20 horas y 10 se filtra. La solución resultante se evapora inicialmente sobre un evaporador rotatorio y un aparato de destilación de ruta corta (un aparato Kugelrohr) se utiliza para destilar en vacío el exceso de propilenglicol a 80° C y 0.25 Torr. El producto final es un éster de alcohol híbrido con glicerina pendiente y grupos propilenglicol hidroxilo con respecto al grupo funcional azelato en la mezcla de producto.

15 Ejemplo 4

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

20 Se hacen reaccionar 20 g de aceite de soya que se pretransesterifican con glicerina con ozono en la presencia de 64 g de glicerina, 34 g de ácido propilsulfónico SiliaBond (sílice unida a ácido preparada por Silicycle, Inc.), y 300 mL de acetona. Se realiza tratamiento con ozono a 15- 20° C, seguido por 1 hr de 25 reflujo. La resina unida a ácido se filtra y el producto se purifica mediante destilación por vacío. La composición de producto resultante incluye aproximadamente 83% de monoglicéridos con el balance que son diglicéridos. El

rendimiento es aproximadamente 88% cuando el rendimiento teórico se basa en la formación exclusiva de monoglicéridos.

Ejemplo 5

5

Este ejemplo muestra un procedimiento para hacer alcoholes amida (amida polioles tales como aquellos en la Figura 10 A, B, C, D) que parte con aceite de soya transesterificado con metanol (modificado) (un producto a comercial llamado Soyclear® o denominado más generalmente soyato de metilo).

10

Un problema en la fabricación de los intermedios de éster derivado de monoalcohol durante la ozonólisis de aceite de soya con mono-alcoholes, tal como metanol, en la presencia de catalizadores tales como trifluoruro de boro es que la oxidación de estos acetales acíclicos intermedios a hidrotrióxidos a los ésteres deseados es muy lenta. Esto se ha mostrado al determinar la composición de los productos de reacción de aceite de soya utilizando varios métodos instrumentales, que incluyen cromatografía de gas. También se observa esta etapa lenta cuando los aldehídos modelo se someten a las condiciones de ozonólisis en la presencia de mono-alcoholes y trifluoruro de boro. El desarrollo de ozonólisis a altas temperaturas se pueden utilizar para conducir esta reacción hasta terminación, pero los problemas más significativos se derivan de la oxidación del alcohol y la pérdida de ozono debido a los largos tiempos de reacción requeridos. Cuando se realizan reacciones a bajas temperaturas, la reacción de oxidación procede lentamente y no progresa hasta terminación.

25

Se desarrolla un método alternativo para la oxidación que utiliza efectivamente peróxido de hidrógeno para convertir al mezcla de aldehído/ acetal

al éste de ácido carboxílico deseado. Sin desear estar unido a la teoría, es posible que (1) el peróxido de hidrógeno oxida el acetal a un intermedio que redispone al éster, o (2) el aldehído se oxida al ácido carboxílico mediante peróxido de hidrógeno y el ácido carboxílico luego se esterifica al éster deseado.

5

Todas las etapas para hacer alcoholes amida se hacen bajo un manto de Argón.

La primera etapa en la preparación de alcoholes amida es preparar los ésteres de metilo de aceite de soya transesterificado con metanol. El Soycclear® (151.50 gramos; 0.1714 mol; $0.1714 \times 9 = 1.54$ mol de sitios reactivos de enlace doble,) se pesa en un matraz de fondo redondo de 3 cuellos de 1000 mL. Un agitador magnético, metanol (500 mL; 12.34 mol), y 6.52 mL 99% de ácido sulfúrico (0.122 moles) se agregan al matraz. Una termocupla, tubo de aspersion, y condensador (con una entrada de gas adherida a un burbujeador que contiene 1% en peso de yoduro de potasio en 1% en peso de solución de almidón) se adhieren al matraz de fondo redondo. El matraz se coloca en un baño de agua sobre una placa agitadora magnética para mantener temperatura a 20° C, y se agrega ozono a través del tubo de aspersion en la mezcla durante 20 horas (en ese tiempo se acerca a la cantidad teórica de ozono requerida para dividir todos los enlaces dobles que se han agregado), después de lo cual la solución de yoduro de almidón se torna azul. El tubo de aspersion y el baño de agua se remueven, se coloca un manto de calentamiento bajo el matraz, y la mezcla se somete a reflujo durante 1 hora. Después del reflujo, 50 por ciento de peróxido de hidrógeno (95 mL) se agrega a la mezcla y luego se somete a reflujo durante 3 hrs (la mezcla se somete a reflujo 1 hora más pero no se nota ningún cambio). La mezcla luego se divide en partes con cloruro de metileno y agua. La capa de

cloruro de metileno también se lava con 10% de bicarbonato de sodio y 10% de sulfito de sodio (para reducir el peróxido de hidrógeno no reactivo) hasta que la mezcla es neutra y no da respuesta con bandas indicadores de peroxide. La solución luego se seca con sulfato de magnesio y se filtra. El producto se purifica mediante destilación de ruta corta para obtener 140.3 g de líquido claro e incoloro. Este rendimiento se puede mejorar mediante destilación inicial del exceso de metanol o mediante extracción continuada de todas las capas acuosas con cloruro de metileno.

La segunda etapa involucrada en la preparación de alcoholes amida involucra la reacción de los ésteres de metilo de aceite de soya transesterificado con metanol preparada anteriormente con 2-(etilamino) etanol (N-etiletanolamina). El 2-(Etilamino) etanol (137.01 g; 1.54 mol) se agrega a un matraz de fondo redondo que contiene los ésteres de metilo de aceite de soya transesterificado con metanol (135.20 g; 0.116 mol o 1.395 mol de sitios de reacción total), metóxido de sodio (15.38 g; 0.285 mole), y alcohol metílico (50 ml). Un aparato de destilación de ruta corta se adhiere y la mezcla se calienta a 100° C durante remoción de metanol. La reacción se monitorea mediante la disminución del pico de éster IR a aproximadamente 1735 cm⁻¹ y se completa después de 3 horas.

Después de enfriamiento a temperatura ambiente, el aceite se disuelve en metanol y se agita con 500 mL de Amberlite® IR- 120 durante 1 hora para neutralizar el metóxido de sodio. Las soluciones se filtran y luego se agitan con 100 mL de resina Amberlyst A-26® (forma de hidróxido). La mezcla se filtra, y la resina se lava a fondo con metanol. Luego se remueven la mayor parte de disolventes en vacío sobre un evaporador rotatorio, y el aceite resultante se coloca

sobre un sistema Kugelrohr para remover el exceso residual de 2-(etilamino) etanol y el disolvente a una temperatura de 30° C y presión de 0.04 a 0.2 Torr.

El peso final del producto es 181.85 gramos, dando un rendimiento de
5 aproximadamente 85%. El valor hidroxilo es 351.5. El pico IR a 1620 cm⁻¹ es indicativo de una estructura de amida. La espectroscopia RMN de protón no muestra evidencia de triglicérido. Los picos de RMN de 3.3-3.6 ppm en la región son indicadores de la funcionalidad beta-hidroximetil amida y son característicos de la rotación impedida de amida consistente con estas estructuras de amida.

10 Los productos de alcohol amida o amida poliol obtenidos de este proceso general son claros y de color naranja y tienen viscosidades moderadas. Las reacciones análogas se realizan con la amina alcohol, se utiliza dietanolamina, diisopropanolamina, N-metiletanolamina, y etanolamina.

15 Ejemplo 6

Este ejemplo muestra un procedimiento a baja temperatura para hacer los ésteres de metilo de aceite de soya transesterificado con metanol.

20 El Soycclear® (10.0 g; 0.01 mol; 0.10 mol de sitios reactivos de enlace doble) se pesa en un matraz de fondo redondo de 3 cuellos de 500 mL. Un agitador magnético, metanol (150 mL), cloruro de metileno (150 mL), y trifluoruro de eterato de boro dietilo (3.25 mL; 0.03 mol) se agregan al matraz. Un termómetro, tubo de
25 aspersión, y condensador (con una entrada de gas adherida a un burbujeador que contiene 1% en peso yoduro de potasio en 1% en peso de solución de almidón) se adhieren al matraz de fondo redondo. El matraz se coloca en un baño de acetona

con hielo seco sobre una placa agitadora magnética para mantener temperatura a -68°C . Se agrega ozono a un tubo de aspersión en la mezcla durante 1 hora en el cual la solución se ha tornado en color azul. El tubo de aspersión y el baño luego se remueven, y se le permite a la solución calentarse a temperatura ambiente. Una

5 vea a temperatura ambiente, una muestra se toma la cual muestra que se han consumido todos los enlaces dobles. En este punto, 50 por ciento de peróxido de hidrógeno (10 mL) se agrega a la solución, un manto de calentamiento se coloca bajo el matraz, y la mezcla se somete a reflujo durante 2 horas. El muestreo revela los productos deseados. La mezcla luego se trata mediante división en partes de

10 cloruro de metileno- agua en la cual el cloruro de metileno se lava con 10% de bicarbonato de sodio y 10% de sulfito de sodio (para reducir peróxido de hidrógeno no deseado) hasta que la mezcla es neutra y no da respuesta con bandas indicadoras de peróxido. La solución luego se seca con sulfato de magnesio y se filtra. El producto se purifica mediante destilación de ruta corta

15 dando rendimientos moderados.

Ejemplo 7

Este ejemplo muestra un procedimiento para hacer los ésteres de metilo de

20 aceite de soya transesterificado con metanol (mostrado en la 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 pesa en un matraz de fondo redondo de 3 cuellos de 500 mL. Un agitador magnético, metanol (266 mL), y 99 por ciento

25 de ácido sulfúrico (3.0 mL; 0.06 mol) se agregan al matraz. Una termocupla y condensador se adhieren al matraz de fondo redondo. Un manto de calentamiento y placa agitadora se coloca bajo el matraz y la mezcla se somete a reflujo durante

3 horas (en la cual la mezcla heterogénea llega a ser homogénea. El manto de calentamiento luego se reemplaza con un baño de agua para mantener la temperatura alrededor de 20° C. Se adhiere un tubo de aspersion al matraz y una entrada de gas con un burbujeador que contiene 1% en peso yoduro de potasio en 1% en peso de solución de almidón se adhiere al condensador. Se agrega ozono a un tubo de aspersion en la mezcla durante 14 horas. Luego se reemplaza el baño de agua con un manto de calentamiento, y la temperatura se eleva a 45° C. Se detiene el ozono después de 7 horas, y la solución se somete a reflujo durante 5 horas. Luego se reinicia el ozono y se rocía en la mezcla durante 13 horas más a 45° C. La mezcla luego se somete a reflujo 2 horas más. El muestreo indica 99.3% de reacción completa. La mezcla luego se trata mediante división en partes de cloruro de metileno- agua en la cual el cloruro de metileno se lava con 10% de bicarbonato de sodio y 5% de sulfito de sodio (para reducir peróxido de hidrógeno no deseado) hasta que la mezcla es neutra y no da respuesta con bandas indicadoras de peróxido. La solución luego se seca con sulfato de magnesio y se filtra. El producto se purifica mediante destilación de ruta corta para obtener 146.3 g de líquido claro amarillo pálido. La destilación inicial del metanol o extracción continuada de todas las capas acuosas con cloruro de metileno habría mejorado este rendimiento.

Ejemplo 8

Este ejemplo ilustra la amidificación de ésteres de metilo divididos de ácido graso sin el uso de catalizador.

Los ésteres de metilo de aceite de soya transesterificado con metanol (20.0 g; el producto de ozonólisis de soyato de metilo en metanol descrito en la primera

etapa del Ejemplo 5) se agregan a 25.64 g (2 equivalentes) de etanolamina y 5 mL de metanol. La mezcla se calienta a 120° C en un matraz adherido a un aparato de destilación de ruta corta durante la noche a presión ambiente. Así, el tiempo de reacción es un poco menor de 16 hrs. La reacción se muestra completa por la pérdida del pico de éster a 1730 cm^{-1} en su espectro infrarrojo. Se remueve el exceso de etanolamina mediante destilación por vacío.

Ejemplo 9

Este ejemplo muestra la amidificación de ácidos grasos en la estructura principal de los sitios de triglicérido como se muestra en la Figura 7. La amidificación de estructura principal de ésteres se puede realizar no sol utilizando ácidos de Lewis y Bronsted, sino también utilizando bases tales como metóxido de sodio.

Se hacen reaccionar 100.0 g de aceite de soya con 286.0 g de dietanolamina (2 equivalentes) disuelta en 200 ml de metanol, utilizando 10.50 g de metóxido de sodio como un catalizador. La reacción se completa después de calentar la mezcla de reacción a 100° C durante tres horas guante la cual se recolecta metanol mediante destilación de ruta corta. La mezcla de reacción se purifica mediante división en partes de acetato de etilo/ agua para producir el producto deseado en aproximadamente 98% de rendimiento. La espectroscopia RMN de protón indica una pureza de aproximadamente 98% de pureza con el balance que son ésteres de metilo.

También se puede realizar esta reacción pura, pero el uso de metanol mejora la solubilidad y reduce los tiempos de reacción.

La reacción se puede realizar con catalizador libre, con un amplio rango de aminas. Ver el Ejemplo 8.

5 Ejemplo 10

Este ejemplo muestra el uso de ácidos grasos acidificados en la estructura principal del triglicérido (amidas de soya) para producir materiales de amida de soya/ éster híbridos tales como aquellos mostrados en la Figura 11.

10

Las amidas de soya (ácidos grasos amidificados en la estructura principal del triglicérido como se describe en el Ejemplo 9) se pueden convertir a una disposición de híbridos de amida/ éster con respecto en el componente azelato. Se ozoniza el aceite de soya dietanolamida (200.0 g; del Ejemplo 9) durante 26 horas a 15-25° C en la presencia de 500 g de propilenglicol utilizando 1 litro de cloroformo como disolvente y 51.65 mL de trifluoruro de eterato de boro dietilo. Después de tratamiento con ozono, la solución se somete a reflujo durante 1.5 horas. La mezcla de reacción se neutraliza al agitar la mezcla durante 3 horas con 166.5 g de carbonato de sodio en 300 mL de agua. Estas soluciones se colocan en un embudo separado de 6 litros que contiene 1350 mL de agua. La capa de cloroformo se remueve y la capa de agua se re-extrae con 1325 mL de acetato de etilo. Las capas de acetato de etilo y cloroformo se combinan, se secan con sulfato de magnesio, y luego se filtran. El disolvente se remueve sobre un evaporador rotatorio y se coloca sobre un aparato de destilación de ruta corta Kugelrohr durante 2.5 horas a 30° C a 0.17 Torr. Este proceso produce 289.25 g del material que constituye un 81% de rendimiento. El valor hidroxilo obtenido en el material es 343.6.

Para ilustrar la estructura química de esta mezcla, solo el componente azelato resultante (el componente principal) puede tener funcionalidad dietanolamida en un extremo y el éster de propilenglicol en el otro extremo. (Este producto luego se puede amidificar adicionalmente con una amida diferente para crear un sistema de amida híbrido tal como aquella en la Figura 10 E).

Ejemplo 11

Este ejemplo muestra la amidificación de derivados de aceite de soja para incrementar el valor de hidroxilo. Se puede aplicar la amidificación a los derivados de aceites, tal como aceite de soja hidroformilado y aceite de soja epoxidado hidrogenado, para incrementar el valor de hidroxilo y la reactividad.

El aceite de soja epoxidado hidrogenado (257.0 g) se amidifica con 131 g de dietanolamina con 6.55 g de metóxido de sodio y 280 mL de metanol utilizando el proceso de amidificación y purificación descrito para la amidificación de ésteres en el Ejemplo 9. El producto se purifica mediante división en partes de acetato de etilo/ agua. Cuando se utiliza dietanolamina, el rendimiento es 91% y el producto tiene un valor de hidroxilo teórico de 498.

Este producto tiene grupos hidroxilo primarios (de la estructura dietanolamida) y grupos hidroxilo secundario a lo largo de la cadena de ácido graso.

Ejemplo 12

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

5 Se agregan 8 g de ésteres de etilo de soya (producto de ozonólisis y reflujo de aceite de soya en etanol con estructuras individuales análogas a aquellas mostradas en la Figura 4) a 30.0 g de glicerina, etanol (30 mL), y 99% de ácido sulfúrico (0.34 mL). La mezcla se calienta a 120° C en un aparato de destilación de ruta corta durante 6.5 horas. La reacción se analiza utilizando espectroscopia
10 de RMN que muestran aproximadamente 54% de producto de glicérido y el balance es material de partida éster de etilo. Se agrega eterato dietilo de trifluoruro de boro (0.1 mL), y la solución se calienta a 120° C durante 5 horas. La reacción se analiza mediante espectroscopia de RMN que indica la presencia de aproximadamente 72% de producto de glicérido total con el balance que es el
15 material de partida de éster de etilo.

En otro experimento, 30.0 g de ésteres de metilo de soya (producto de ozonólisis y reflujo aceite de soya en metanol utilizando ácido sulfúrico como catalizador como se ilustra en la Figura 4) se agregan a 96.8 g de glicerina,
20 metanol (50 mL), y 7.15 g de metóxido de sodio (se muestra en la Figura 6). La mezcla se calienta a 100° C durante 15.5 horas en un aparato de destilación de ruta corta, y la temperatura se eleva a 130° C durante 2 hr. Con vacío que se aplica durante los 2 minutos finales de calentamiento. La reacción se analiza mediante espectroscopia de RMN que muestra 55% del producto de glicérido total
25 con el balance que son materiales de partida de éster de metilo.

Ejemplo 13

Este ejemplo muestra el uso de ácido graso de aceite de soya como material de alimentación.

- 5 Se hace reaccionar 135.01 g de ácido graso de aceite de soya con ozono en la presencia de 109.06 g de (0.51 equivalentes) glicerol, y ácido sulfúrico (9.35 mL) en acetato de etilo (2300 mL). La ozonólisis se realiza a temperatura ambiente hasta que se suministra 93.6% del ozono necesario para la reacción completa de enlaces dobles y acetales. La solución luego se somete a reflujo durante una hora.
- 10 La mezcla se divide en partes con 885 mL de 10% p/p de carbonato de potasio en un embudo separador. La capa orgánica luego se seca con sulfato de magnesio y se filtra. La solución resultante se evapora inicialmente sobre un evaporador rotatorio y un aparato de destilación de ruta corta (un aparato Kugelrohr) se utiliza para destilar en vacío cualquier disolvente restante a 60° C y 0.11 Torr. El
- 15 producto éster poliol final se muestra que es equivalente al poliol obtenido de la carga de partida de aceite de soya.

Ejemplo 14

- 20 Este ejemplo muestra el uso de ácido graso de tall oil mezclado con aceite de soya como material de alimentación.

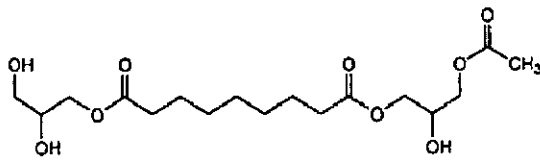
- Se hacen reaccionar 76.96 g de aceite de soya y 63.15 g de ácido graso de tall oil con ozono en la presencia de 97.17 g (0.55 equivalentes) de glicerol, y
- 25 ácido sulfúrico (8.20 mL) en acetato de etilo (2000 mL). La ozonólisis se realiza a temperatura ambiente hasta que se suministra 95.7% del ozono necesario para completar la reacción de enlaces dobles y acetales. La solución luego se somete a

reflujo durante una hora. La mezcla se divide en partes con 1125 mL de 20% p/p de carbonato de potasio en un embudo separador. La capa orgánica luego se seca con sulfato de magnesio y se filtra. La solución resultante se evapora inicialmente sobre un evaporador rotatorio y un aparato de destilación de ruta corta (un aparato Kugelrohr) se utiliza para destilar en vacío cualquier disolvente resultante a 50° C y 0.10 Torr. El producto de éster polioli final se muestra que es similar al polioli obtenido de la carga de partida de aceite de soya.

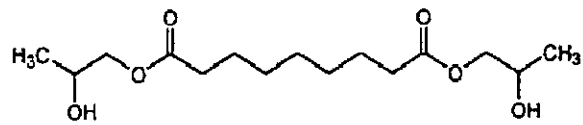
Recubrimientos

Los recubrimientos de poliuretano y poliéster se pueden hacer utilizando los ésteres de alcoholes, ésteres de polioles, alcoholes amida, y amida polioles de la presente invención y hacerlos reaccionar con poliisocianatos, poliácidos, o poliésteres.

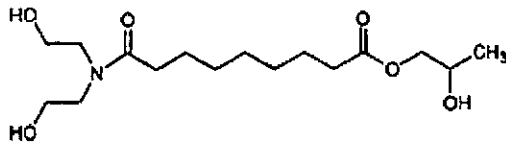
Un número de recubrimientos con varios polioles utilizando di- y triisocianatos específicos, y se preparan mezclas de los mismos. Estos recubrimientos se han probado con respecto a la flexibilidad (inclinación cónica de mandril), resistencia química (rubs de MEK dobles), la adhesión (adhesión reticulada), resistencia al impacto (impacto directo y indirecto con 80 lb en peso), dureza (medido por la escala de durezas de lápiz) y brillo (medido con un conjunto de medidor de brillo especular a 60°). Las siguientes estructuras se unen al componente azealato del éster seleccionado, amida, y alcoholatos híbridos de éster/ amida, con su funcionalidad hidroxilo correspondiente, estos se preparan y prueban.



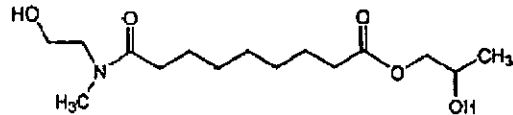
"Monoglicéridos" de Aceite de Soya
Cubierto- Acetato Funcionalidad
Hidroxilo aproximadamente 3



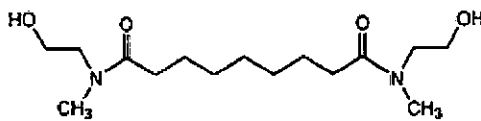
Ésteres de Propilenglicol de Aceite de
Soya
Funcionalidad Hidroxilo aproximadamente
2



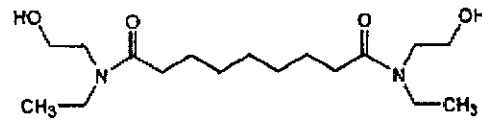
Ésteres de Propilenglicol de
Dietanolamida Mezclada de Aceite de
Soya
Funcionalidad Hidroxilo
aproximadamente 3



Ésteres de Propilenglicol N-
Metiletanolamina Mezclada de 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, las abreviaturas y la funcionalidad de isocianato) se utilizan en los trabajos de recubrimientos: difenilmetano 4,4'-diisocianato (MDI difuncional); Isonato 143L (MDI modificado en una carbodiimida, trifuncional a $< 90^{\circ} \text{C}$ y difuncional a $> 90^{\circ} \text{C}$); Isobond 1088 (un derivado de MDI polimérico); Bayhydur 302 (Bayh. 302, un trímero de hexametileno 1,6-diisocianato, trifuncional); y 2,4-toluenodiisocianato (TDI, difuncional).

Los recubrimientos se curan inicialmente a 120°C durante 20 minutos utilizando 0.5% de dilaurato de dibutilestaño, pero llega a ser evidente que el curado a 163°C durante 20 minutos dan recubrimientos de mayor desempeño de tal manera que se adopta el curado a la mayor temperatura. Una dureza de lápiz mínima necesaria para recubrimientos de uso general es HB y un dureza de 2H es suficientemente dura para ser utilizada en muchas aplicaciones donde se requiere

alta dureza. El alto brillo se valora en los recubrimientos y de lecturas de brillo de 60° de 90-100° se consideran que son "muy buenos" y lecturas de brillo de 60° que se acercan a 100° coinciden con aquellos requeridos para los acabados de "Clase A".

5

Ejemplo 15

Recubrimientos de Monoglicéridos de Aceite de Soya Cubiertos Parcialmente (Y No Cubiertos) con Acetato

10

Se preparan recubrimientos de Poliuretano Cubiertos (Y No Cubiertos) con Acetato Parcialmente a partir de tres muestras cubiertas con acetato parcialmente que tienen diferentes valores hidroxilo como se especifica en la Tabla 1 y se examinan numerosas combinaciones de los isocianatos.

15

Cuando se utiliza tanda de poliol 51056-66-28, se preparan más recubrimientos a partir de las mezclas de Bayhydur 302 y MDI y se determina que se obtienen recubrimientos muy buenos bajo indexación con estas composiciones de mezclas de isocianato (0.68-0.75 de indexación). Dos de los mejores recubrimientos se obtienen a una relación de 90:10 de Bayhydur 302: MDI donde se obtienen los valores de dureza de lápiz de F y H (fórmulas 12-2105-4 y 12-2105-3). Un recubrimiento muy bueno también se obtiene cuando 51056-66-28 se hace reaccionar con una relación 50:50 de Bayhydur 302:MDI. El hecho de que estos buenos recubrimientos se pueden obtener cuando el isocianato está bajo indexación mediante aproximadamente 25% puede resultar del hecho de que cuando el poliol trifuncional aproximadamente reacciona con isocianatos con funcionalidad >2, se establece una estructura suficientemente reticulada para

25

proporcionar buenas propiedades de recubrimiento aunque deja algunas de la funcionalidad polioliol no reactiva.

La tanda de polioliol 51056-6-26, que tiene un valor de hidroxilo un poco más bajo que el 51056-66-28, se hace reaccionar principalmente con mezclas de Bayhydur 302, Isobond 1088, y Isonato 143L con indexación de isocianato de 0.9-1.0. Como se puede ver, se obtienen algunos recubrimientos muy buenos, con fórmulas 2-0206-3 y 2-2606-1 (relación 10:90 de Bayhydur 302: Isobond 1088) que son dos de los mejores recubrimientos obtenidos.

Una muestra de polioliol 51056-6-26 se formula con una mezcla de 2:1 TDI y Bayhydur 302 sin ningún disolvente y la viscosidad es tal que esta se aplica bien a las superficies con una pistola de sifón de aire común sin requerir ningún disolvente orgánico. Este recubrimiento curado mientras que se pasan todas las pruebas de rendimiento y tienen 60° de un brillo de 97°. Tales formulaciones de polioliol/ isocianato que no contienen ningún VOC pueden ser importantes debido a que la formulación de tales mezclas para recubrimientos de rociado sin utilizar disolventes orgánicos es de alto valor pero difícil de lograr.

La tanda de polioliol 51056-51-19 tiene un valor hidroxilo apreciablemente más bajos que aquellos de las tandas de polioliol 51056-66-28 o 51056-6-26 debido a un procedimiento de trabajo diferente. Este polioliol se hace reaccionar principalmente con mezclas de Bayhydur 302 y MDI. Las fórmulas 2-2606-7 (90:10 Bayhydur 302:MDI y se indexa a 1.0) dan un recubrimiento inferior en términos de dureza comparadas con aquellas del polioliol 51056-66-28 cuando se hace reaccionar con los mismos, pero bajo composición de isocianato, indexada (fórmula 12-2105-4).

Se obtiene un recubrimiento utilizando monoglicéridos no cubiertos de aceite de soya (51290-11- 32) que tienen un valor de hidroxilo aproximadamente 585. Este recubrimiento se prepara mediante reacción con una relación 50:50 de Bayhydur 302:MDI (fórmula 3-0106-1) utilizando aproximadamente indexación de 1.0 y tiene una dureza de lápiz de 2H y un brillo de 60° de 99°. Este recubrimiento se califica como uno de los mejores recubrimientos completos preparados.

Ejemplo 16

10 Recubrimientos de Ésteres de Propilenglicol de Aceite de soya

La Preparación y datos de desempeño de los ésteres de propilenglicol de aceite de soya se muestran en la Tabla 2. Se evalúan composiciones de isocianato significativamente menores en comparación con los monoglicéridos de aceite de soya descritos en la Tabla 1. Las composiciones de isocianato que se evalúan con estos ésteres de propilenglicol no corresponden a las mejores composiciones evaluadas con los glicéridos debido a que se obtienen los datos favorables en la Tabla 1 después de que se inician las pruebas con ésteres de propilenglicol de aceite de soya.

20

La fórmula de recubrimiento 1-2306-5 es una de las composiciones de éster de propilenglicol /isocianato mejor desempeñados que emplean una relación 90:10 de Isobond 1088: Bayhydur 302, con una indexación de isocianato de 1.39. El área de una prueba que requiere mejora es aquella en donde su dureza de lápiz es de solo HB. Esta composición de isocianato es la misma como los dos recubrimientos de glicérido de alto desempeño, las fórmulas 2-2606-1 y 2-2606-3 pero estas tienen valores de indexación de isocianato de 1.0 y 0.90,

25

respectivamente. El hecho de que estos recubrimientos que contienen glicérido tengan mejores propiedades de desempeño es probablemente debido a esta diferencia de indexación. La fórmula de recubrimiento 1-2306-4 es otro recubrimiento de relativamente alto desempeño derivado de propilenglicol que también se deriva de Isobond 1088 y Bayhydur 302 (con una indexación de isocianato de 1.39) pero su dureza de lápiz también es HB.

Ejemplo 17

10 Recubrimientos Derivados de Aceite de soya que Contienen Componentes Hidroxietilamida

Preparación y datos de desarrollo de esta clase de derivados de poliuretano se muestra en la Tabla 3.

15

El aceite de soya Dietanolamida (Estructura principal)-Propilenglicol Ésteres

100% de Bayhydur 302 da un mejor recubrimiento en términos de dureza con poliol 51056-95-28 cuando la indexación de isocianato es 1.00 comparado con 0.44 (fórmulas 2-2606-3 comparado con 1-2606-1). Utilizando 100% de Isonate 143L e Isobond 1088 con indexación de isocianato de 1.00 da recubrimientos inferiores comparados con el uso de Bayhydur 302.

También se prepara una composición de poliuretano con poliol 51056-95-28 utilizando una composición 2:1 de 2,4-TDI:Bayhydur 302 y 10% de un poliéster altamente ramificado se agrega como un agente "endurecido". Este recubrimiento pasa todas las pruebas de desempeño y tiene una dureza de lápiz de 5H y un

brillo de 60° de 115°. Estos resultados indican fuertemente que el uso de cantidades muy pequeñas de tales agentes de dureza mejorará significativamente el desempeño de los recubrimientos de poliuretano no solo preparados a partir de estos recubrimientos que contienen hidroxietilamida sino también de los recubrimientos con base en propilenglicol y con base en glicérido.

Ésteres de Aceite de soya N-Metiletanolamida (Estructura principal)-
Propilenglicol

10 El uso de 50:50 Bayhydur 302:MDI con indexación de isocianato de solo 0.57 da buen recubrimiento resulta con un brillo excepcional 60° de 101° pero la dureza de lápiz del recubrimiento es solo HB.

Aceite de soya Completamente Amidificado con N-Metiletanolamina

15

El uso de 100% de Isonate 143L con una indexación de isocianato de 0.73 da un recubrimiento que es bien probado excepto que tiene pobre resistencia química (con base en fricción MEK) y solo tiene una dureza de lápiz de HB.

Tabla 1. Resultados de la Prueba de Recubrimientos de Poliuretano ^a Preparados a partir de "Monoglicérido de Aceite de soya Cubierto con Acetato												
Muestra LRB ^b / Código de Fórmula	Relación NCO/O H// Temp. de curado (° C)	MDI	Isonato 143L	Isobond 1088	Bayh 302	Inclinación cónica de mandril	Rubs MEK (100)	Adhesión reticulada	Impacto directo (80 lb)	Impacto inverso (80 lb)	dureza de lápiz ^c	después de pegajosidad de huella digital
51056-66-28/ 12-2105-10	75//120				100	P	P (si mate)	P	P	P	5B	--
51056-66-28/ 12-2105-2	75//163				100	P	P (matizado)	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 (si mate)	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 ^b / 3-0106-1**	1.00//16 3	50			50	P	P	P	P	P	2H	ninguno
51-056-51/19 1-1906-2	1.22//16 3				100	P	P	P	P	P	HB	muy ligero
51-056-51/19 2-2606-2	1.0//163 ° C				100	P	P	P	P	P	4B	muy ligero
51-056-51/19 2-2606-7	1.0//163 ° C	10			90	P	P	P	P	P	4B	ninguno
51-059-51/19 2-2706-3	0.90//16 3° C	10			90	P	P	P	P	P	HB	muy ligero
51-059-51/19	1.0//163		100			P	F @ 5	F (80%)	P	P	HB	ninguno

5

2-2606-8	° C	100																	
51-059-51/19	1.0//163	100																	
2-2606-9	° C																		
51290-6-26/ 2-0206-1	90//163																		
51290-6-26/ 2-0206-2	90//163			50															
51290-6-26/ 2-0206-3**	90//163			90															
51290-6-26/ 2-0206-1**	1.0//163 ° C			90															
51290-6-26/ 2-0206-4	90//163		50																
51290-6-26/ 2-0206-5	90//163		90																
(a) Los recubrimientos son 1.5-2.0 miles mm de espesor (secp) y curado con 0.5% de dilaurato de dibutilestaño (de composición total) durante 20 minutos. (b) Valores Hidroxilo 51056-66-28 (288). 51056-51-19 (215). 51920-6-26 (250). (c) escala de dureza de lápiz: (más blando) 5B. 4B, 3B, 2B, B, HB, F.																			
(**) Cuatro de los mejores recubrimientos completos preparados en la Fase de trabajo 2																			

Tabla 2. Resultados de la Prueba de Recubrimientos de Poliuretano ^a Preparados de Ésteres de "todos los Propilenglicoles" de Aceite de soya													
Muestra LRB ^{b)} Código de Fórmula	Relación NCO/OH// Temp. de curado (° C)	MDI	Isonato 143L	Isobond 1088	Bayh 302	Inclinación cónica de mandril	Rubs MEK (100)	Adhesión reticulada	Impacto directo (80 lb)	Impacto inverso (80 lb)	dureza de lápiz ^c	después de pegajosida d de huella digital	Grado de Brillo 60
51920-9-25/ 2-2706-7	1.00//163			100		P	F @ 5	P	P	P	B	Ninguno	86.0
51920-9-25/ 1-2306-4	1.39//163			50	50	P	(Si mate) P	P	P	P	HB	Ninguno	95.6
51920-9-25/ 1-2306-5	1.39//163			90	10	P	(Si mate) P	P	P	P	HB	Ninguno	--
51920-9-25/ 1-2506-1	1.39//163		100			P	F @ 7	F 40%	F	F	5B	Ninguno	--
51920-9-25/ 2-2606-6	1.00//163		100			P	F @ 5	P	P	P	5B	Muy ligero	98.4
51920-9-25/ 1-2506-2	1.39//163		50	50		F	F @ 7	F 60%	F	F	5B	Ninguno	--
51920-9-25/ 2-2606-11	1.00//163				100								
51920-9-25/ 2-2606-12	1.00//163	100				P	F @ 5	P	P	P	5B	Muy ligero	96.2

(a) Los recubrimientos son 1.5-2.0 mils mm de espesor (secp) y curado con 0.5% de dilaurato de dibutilestano (de composición total) durante 20 minutos. (b) Valores Hidroxilo de 52190-9-25: 201
(c) escala de dureza de lápiz: (más blando) 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F H 2H a 9H (más duro)

53

Resultados de la Prueba de Recubrimientos de Poliuretano ^a Preparados de Derivados de Hidroxietilamida de Aceite de Soya													
Muestra LRB ^{b/} Código de Fórmula	Relación NCO/OH// Temp. de curado (° C)	MDI	Isonato 143L	Isobond 1088	Bayh 302	Inclinación cónica de mandril	después de pegajosida d de huella digital	Grado de Brillo 60	Impacto directo (80 lb)	Impacto inverso (80 lb)	dureza de lápiz ^c	después de pegajosida d de huella digital	Grado de Brillo 60
Ésteres de Propilenglicol- Dietanolamida (Estructura Principal) de Aceite de Soya													
51056-9-28/ 2-2706-5	1.00//163					P	F @ 15	F 40%	F	P	HB	Muy ligero	98
51056-9-28/ 1-2606-1	.44//163	comparado con 12- 2105-171			100	P	P	P	P	P	HB	Ninguno	
51056-9-28/ 2-2606-3	1.00//163				10	P	P	P	P	P	F	Ninguno	86.3
51056-9-28/ 2-2606-10	1.00//163	100				F	P	F 65%	P	P	HB	Ninguno	102.7
51056-9-28/ 2-2706-6	1.00//163			100		F	F @ 80	F 90%	P	P	HB	Ninguno	71.6
51056-9-28/ 1-2706-2	.44//163		50	50		P	F @ 10	P	P	P	HB	Ninguno	
51056-9-28/ 1-2706-4	.44//163		25	25	50	P	F @ 7	P	P	P	5B	Ninguno	
51056-9-28/ 1-2706-5	.44//163		37.5	37.5	25	P	F @ 10	P	P	P	4B	Ninguno	
Ésteres de Propilenglicol- Metiletanolamida (Estructura Principal) de Aceite de Soya													
51056-73-31 12-1505-5	.57//163	50			50	P	P	P	P	P	HB	Ninguno	101.0
51056-73-31 1-0506-2	.63//163		100			P	F @ 5	P	P	P	5B	Ninguno	
51056-73-31 1-0506-4	.63//163	10	90			P	F @ 5	P	P	P	5B	Ninguno	
Ésteres de Metilo Completamente AMidificados con N- Metiletanolamina													
51056-79-33/ 1-1006-1	.73//163		100			P	F @ 5	P	P	P	HB	Ninguno	
51056-79-33/ 1-1006-2	.73//163	10	90			P	F @ 5	P	P	P	HB	Ninguno	
(a) Los recubrimientos son 1.5-2.0 miles mm de espesor (seco) y curado con 0.5% de dilaurato de dibutilestano (de composición total) durante 20 minutos. (b) Valores Hidroxilo de 51056-95-28 (343), 51056-73-31 (313), 51056-79-33 (291) (c) escala de dureza de lápiz: (más blando) 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F H 2H a 9H (más duro)													



Se pueden hacer espumas de poliuretano utilizando los ésteres de alcoholes, éster polioles, alcoholes amida, y polioles amida de la presente invención y los hace reaccionar con poliisocianatos. Los métodos de preparación de la presente invención permiten un rango de funcionalidades hidroxilo que le permitirá a los productos adaptarse a varias aplicaciones. Por ejemplo, la funcionalidad mayor da espumas más rígidas (más reticuladas), y la baja funcionalidad da espumas más flexibles (menos reticuladas).

Aunque las formas de la invención descritas aquí constituyen las actuales realizaciones preferidas, son posibles muchas otras. No está destinado aquí mencionar todas las formas equivalentes posibles o ramificaciones de la invención. Cabe entender que los términos utilizados aquí son únicamente descriptivos, en lugar de limitar, y que se pueden hacer varios cambios sin apartarse el espíritu del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un éster que comprende:
 - A. hacer reaccionar un ácido graso con ozono y alcohol a una temperatura entre aproximadamente -80°C a aproximadamente 80°C para producir productos intermedios; y
 - B. someter a reflujo los productos intermedios o hacerlos reaccionar adicionalmente a temperatura más bajas que la temperatura de reflujo, en donde se producen los ésteres a partir de los productos intermedios en sitios de enlaces dobles; y sustancialmente todos los grupos de ácido carboxílico de ácido graso se esterifican a ésteres.
2. El método de la reivindicación 1 en donde el ácido graso se deriva de aceite vegetal o grasa animal.
3. El método de la reivindicación 1 en donde el ácido graso comprende tall oil.
4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 -3 en donde el ácido graso se hace reaccionar en la presencia de un catalizador de ozonólisis.
5. El método de la reivindicación 4 en donde el catalizador de ozonólisis se selecciona de ácidos de Lewis y ácidos Bronsted.
6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-5 en donde el ácido graso se hace reaccionar en la presencia de un disolvente.

52

7. El método de la reivindicación 6 en donde el disolvente se selecciona de disolventes de éster, disolventes de cetona, disolventes clorinados, disolventes de amida, o combinaciones de los mismos.
8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-7 en donde el alcohol es un poliol primario, y en donde el éster es un éster de alcohol.
9. El método de la reivindicación 8 en donde el poliol primario se selecciona de glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, etilenglicol, glucosa, sorbitol, fructosa, fructosa reducida, sacarosa, aldosas, alditoles, cetosas, cetosas reducidas, disacáridos, o combinaciones de los mismos.
10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-9 que comprende adicionalmente amidificar los ésteres para formar amidas.
11. El método de la reivindicación 10 en donde la acidificación de los ésteres para formar amidas tiene lugar en la presencia de un catalizador de amidificación.
12. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-11 que comprende adicionalmente hacer reaccionar uno o más de un aceite biobasado, derivado de aceite, o aceite modificado, un poliol primario, un poliol pre-esterificado primario, o un monoalcohol pre-esterificado con el ácido graso, ozono, y alcohol.
13. Un método para producir amidas que comprende:

- A. amidificar un ácido graso de tal manera que se amidifican sustancialmente todos los ácidos grasos;
 - B. hacer reaccionar el ácido graso acidificado con ozono y alcohol a una temperatura entre aproximadamente -80°C a aproximadamente 80°C para producir productos intermedios;
 - C. someter a reflujo los productos intermedios o hacer reaccionar adicionalmente a temperatura más baja que la temperatura de reflujo, en donde los ésteres de alcoholes se producen a partir de los productos intermedios en sitios de enlaces dobles para producir un éster/amida híbrido.
14. El método de la reivindicación 13 en donde el ácido graso se deriva de aceite vegetal o grasa animal.
15. El método de la reivindicación 13 en donde el ácido graso comprende tall oil.
16. El método de cualquiera de las reivindicaciones 13-15 en donde amidificar el ácido graso comprende hacer reaccionar una amina alcohol con un éster de ácido graso.
17. El método de cualquiera de las reivindicaciones 13-16 en donde amidificar el ácido graso tiene lugar en la presencia de un catalizador de amidificación.
18. El método de cualquiera de las reivindicaciones 13-17 en donde el ácido graso se hace reaccionar en la presencia de un catalizador de ozonólisis.

19. El método de la reivindicación 18 en donde el catalizador de ozonólisis se selecciona de ácidos de Lewis y ácidos Bronsted.
20. El método de cualquiera de las reivindicaciones 13-19 en donde el ácido graso se hace reaccionar en la presencia de un disolvente.
21. El método de la reivindicación 20 en donde el disolvente se selecciona de disolventes de éster, disolventes de cetona, disolventes clorinados, disolventes de amida, o combinaciones de los mismos.
22. El método de cualquiera de las reivindicaciones 13-21 en donde el alcohol es un poliol, y en donde el éster es un éster de alcohol.
23. El método de la reivindicación 22 en donde el poliol se selecciona de glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, 1,2 -propilenglicol, 1,3-propilenglicol, etilenglicol, glucosa, sorbitol, fructosa, fructosa reducida, sacarosa, aldosas, alditoles, cetosas, cetosas reducidas, disacáridos, o combinaciones de los mismos.
24. El método de cualquiera de las reivindicaciones 13-23 que comprende adicionalmente amidificar los ésteres para formar amidas.
25. El método de la reivindicación 24 en donde amidificar los ésteres para formar amidas comprende hacer reaccionar una amina alcohol con los ésteres para formar los alcoholes amida.

26. El método de cualquiera de las reivindicaciones 24-25 en donde amidificar los ésteres para formar amidas tiene lugar en la presencia de un catalizador de amidificación.
27. El método de cualquiera de las reivindicaciones 13-26 que comprende adicionalmente hacer reaccionar un aceite biobasado, derivado de aceite, o aceite modificado, un poliol primario, o un poliol primario pre-esterificado, con el ácido graso, ozono, y alcohol.

USO DE ÁCIDOS GRASOS COMO MATERIAL DE ALIMENTACIÓN EN
PROCESO DE POLIOL

RESUMEN

Métodos para convertir ácidos grasos a ésteres altamente funcionalizados, éster polioles, amidas, y amida polioles. Se pueden utilizar los productos para hacer películas y espumas de poliuretano y poliéster.

1/12

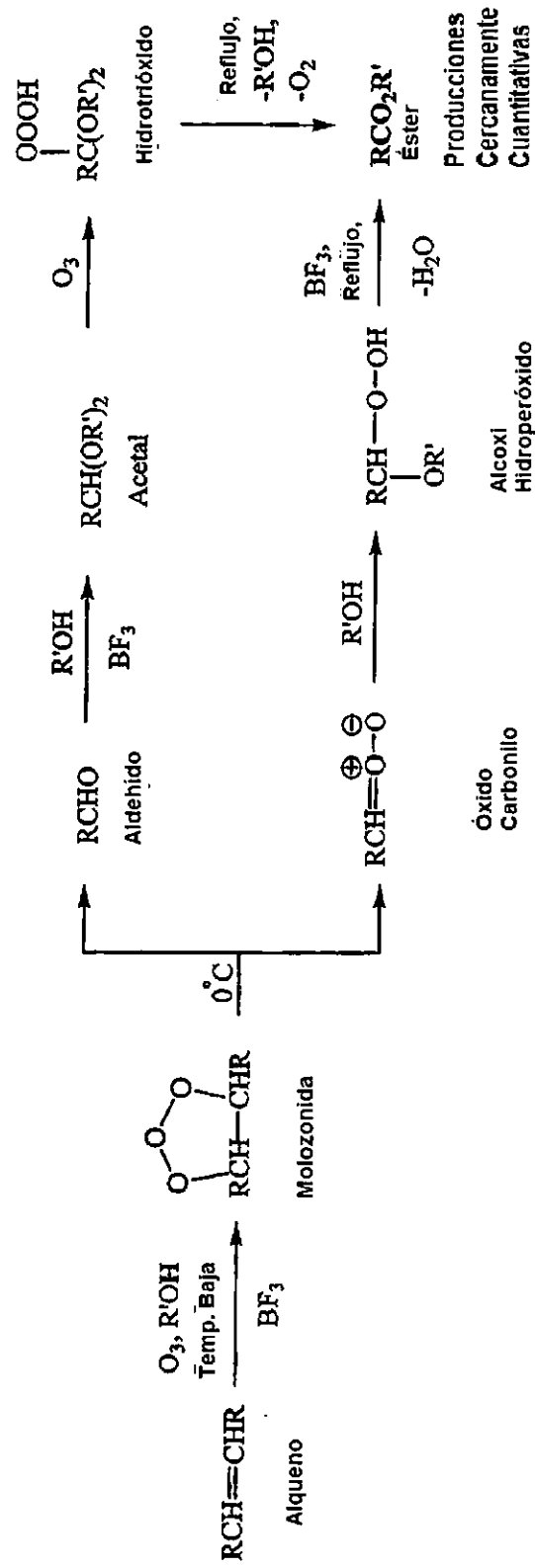
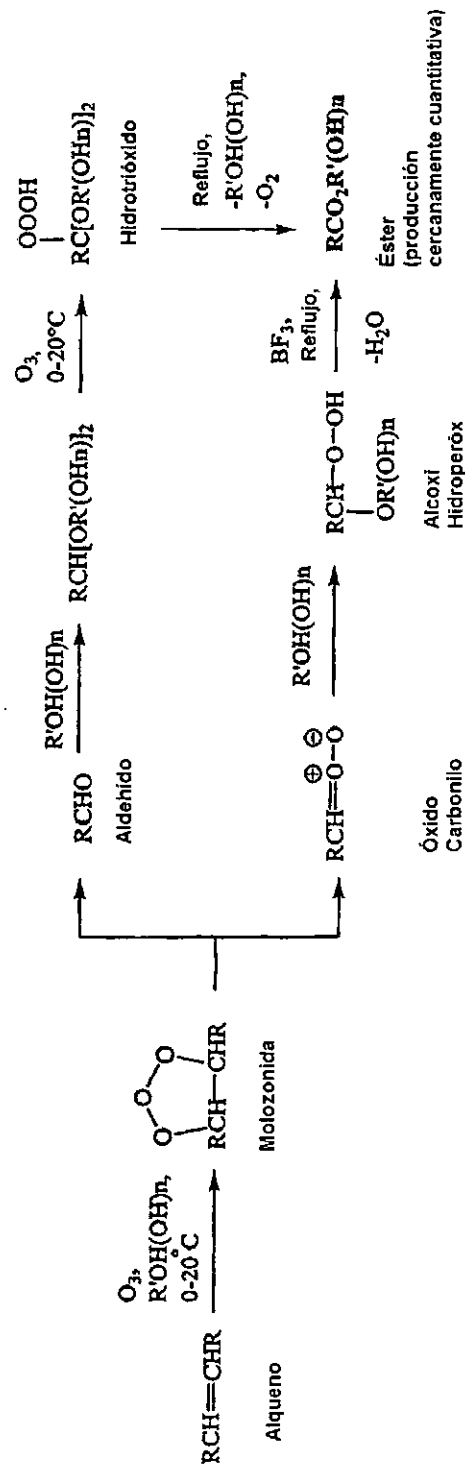


FIGURA 1

2/12



Notas: BF_3 se utiliza típicamente como catalizador en la reacción del Aldehído con $R'(OH)_n$ en la ruta superior.
El producto final es típicamente un Éster poliál, $RCO_2R'(OH)_n$.

FIGURA 2

63

64

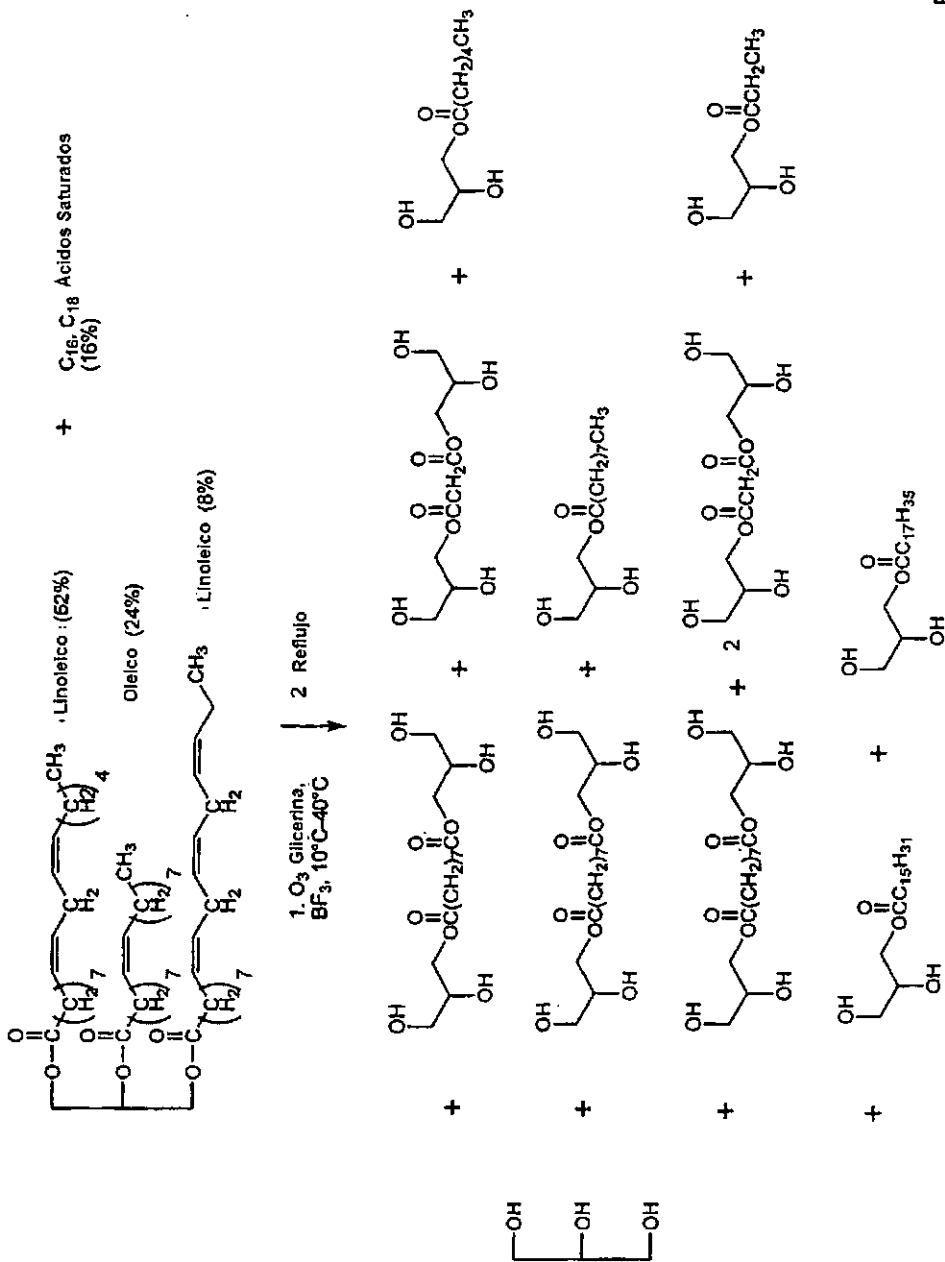


FIGURA 3

69

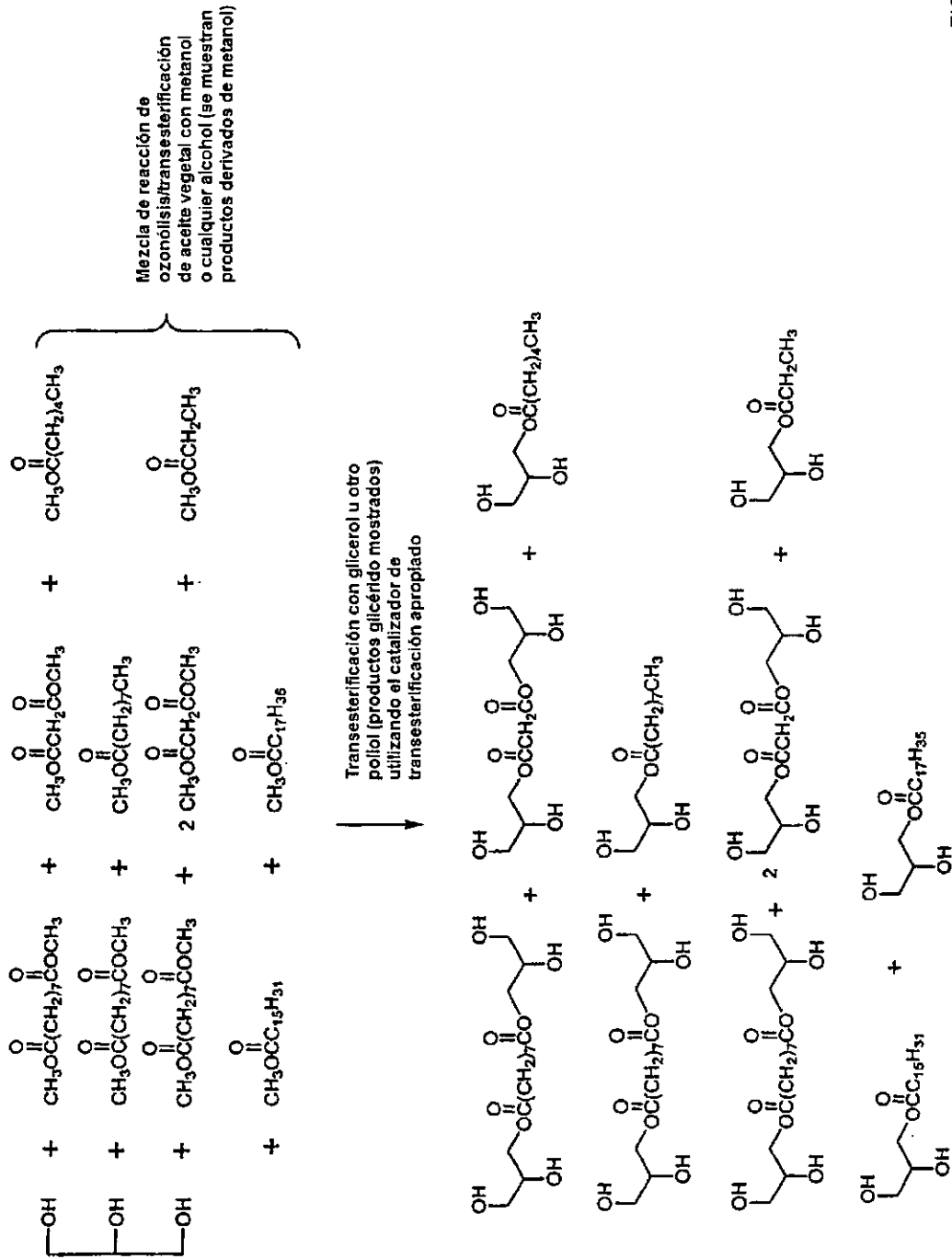
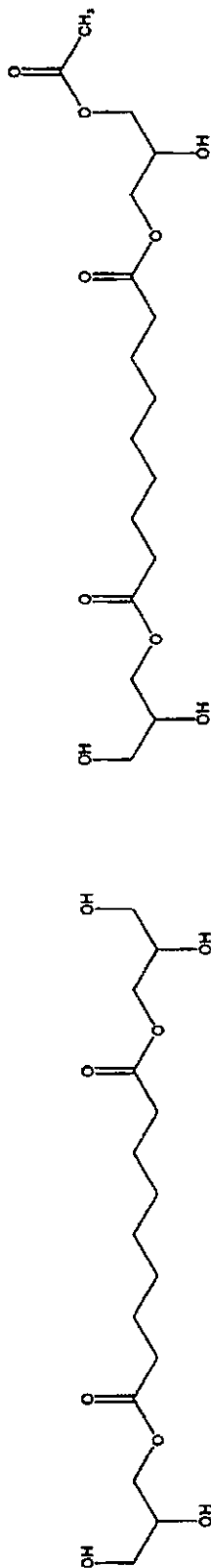


FIGURA 6

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

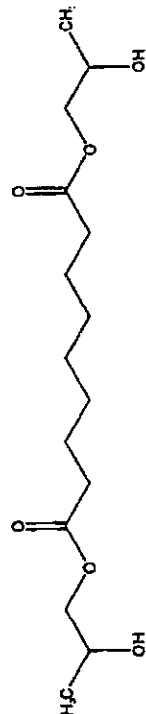


Azaleico bis (1-Monoglicérido)
Funcionalidad= 4

A

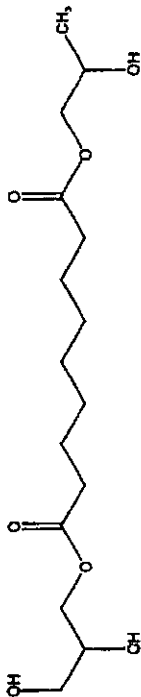
bis(1-Monoglicérido) Azaleico Cubierto con Acetato
Funcionalidad= 3

B



bis (1-Propilenglicol Éster) Azaleico
Funcionalidad= 2

C

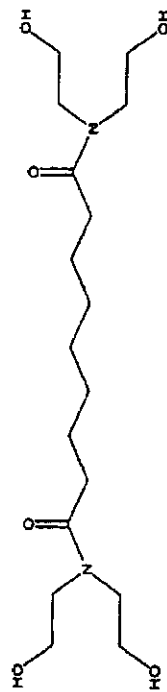


1-Monoglicérido- 1-Propilenglicol Éster Azelico Híbrido
Funcionalidad= 3

D

FIGURA 9

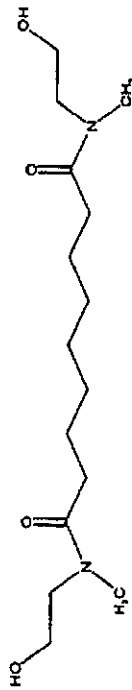
Poliolés Amida Azeleicos y Poliolos de Amida Híbrida



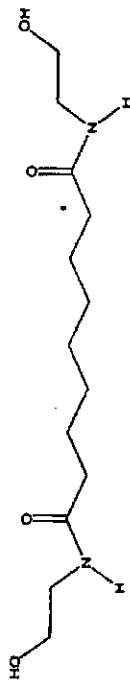
Bis (Dietanolamina) Azelico
Funcionalidad=4
A



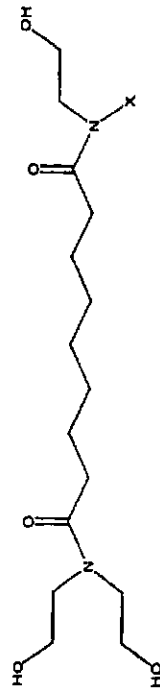
Bis(N-Etiletanolamida) Azeleica
Funcionalidad= 2
B



Bis(N-metiletanolamida) Azelico
Funcionalidad=2



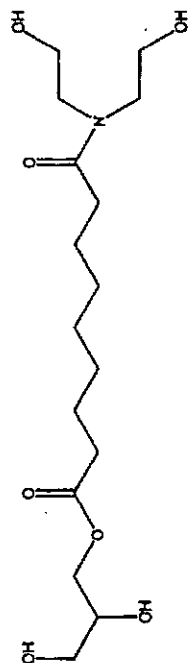
Bis(Etanolamida) Azeleica
Funcionalidad= 2
D



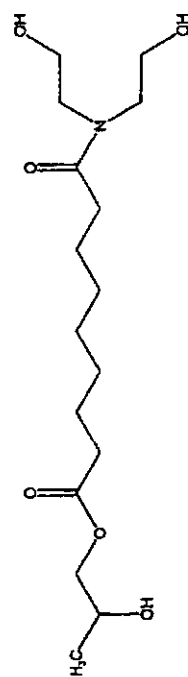
Dietanolamida XXX Azeleica Híbrida
E

FIGURA 10

Éster de Soya Híbrido y Polioles AMIDA

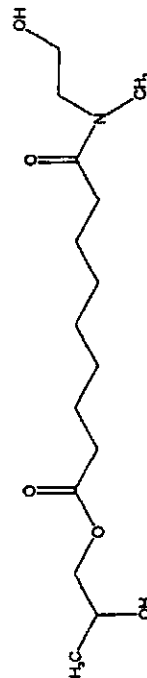


1-Monoglicérido Dietanolamida Azeleico Híbrido
Funcionalidad= 4



1-Propilenglicol Éster Dietanolamida Azeleico Híbrido
Funcionalidad= 3

B



1-Propilenglicol N-Metiletanolamida Azeleico Híbrido
Funcionalidad = 2

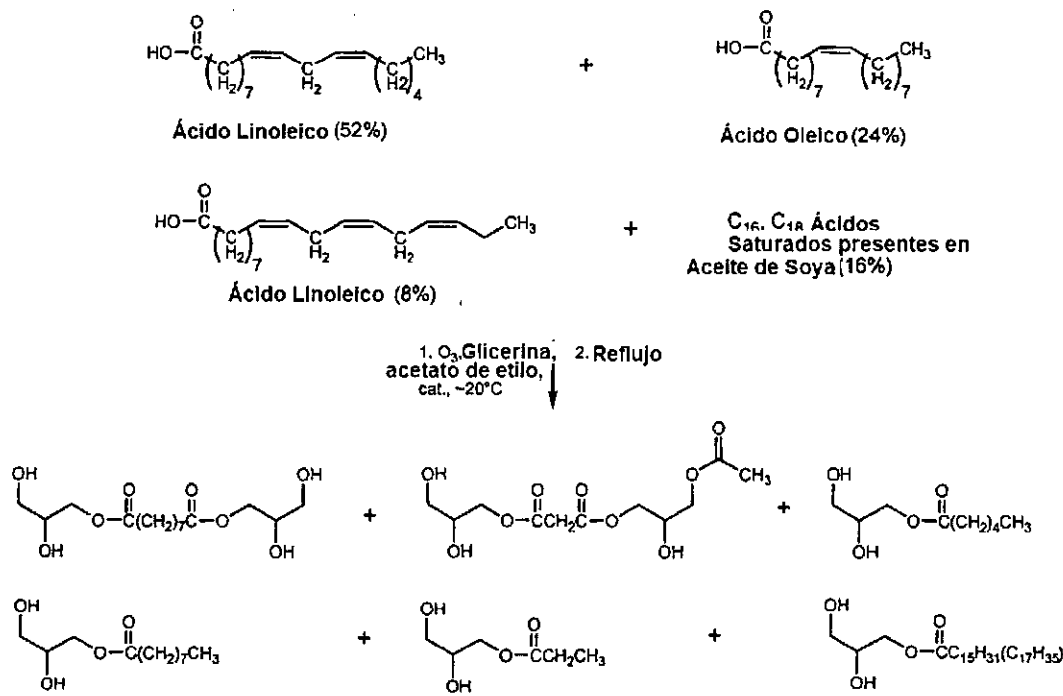
C

FIGURA 11

12/12

FIGURA 12

Ozonólisis de Ácido de Soya en Acetato de Etilo en la Presencia de Glicerina Seguido por Reflujo



Ozonólisis de Ácido Abietico en la Presencia de Glicerina Seguido por Reflujo

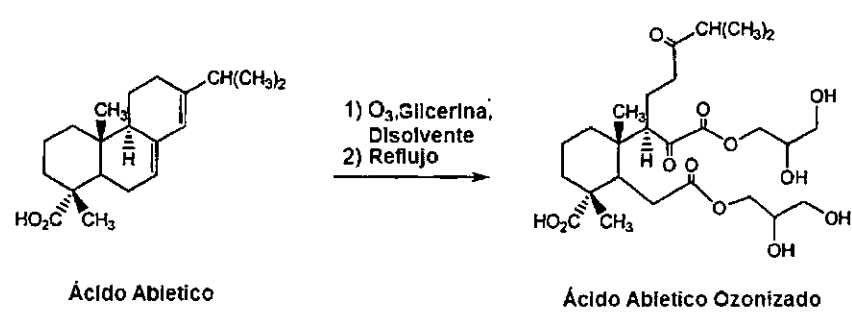


FIGURA 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2009/069921

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	1-27
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	1-27
X	WO 2006/093874 A2 (UNIV MICHIGAN STATE [US]; BIOPLASTIC POLYMERS AND COMPOS [US]; NARAYAN) 8 September 2006 (2006-09-08) the whole document	1-27

☐ 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

15 June 2010

Date of mailing of the international search report

22/06/2010

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2009/069921

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

INTERNATIONAL COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference BAT 0143 PB/40078.38		FOR FURTHER ACTION		See Form PCT/PEA/416
International application No. PCT/US2009/069921		International filing date (day/month/year) 31.12.2009	Priority date (day/month/year) 31.12.2008	
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC INV. C11C3/00				
Applicant Battelle Memorial Institute				
1. This report is the International preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet. 3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising: a. ☐ sent to the applicant and to the International Bureau) a total of sheets, as follows: ☐ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis of this report and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions). ☐ sheets which supersede earlier sheets, but which this Authority considers contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box. b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (indicate type and number of electronic carrier(s)) , containing a sequence listing, in electronic form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see paragraph 3bis of Annex C of the Administrative Instructions).				
4. This report contains indications relating to the following items: ☒ Box No. I Basis of the report ☐ Box No. II Priority ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability ☐ Box No. IV Lack of unity of invention ☒ Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement ☐ Box No. VI Certain documents cited ☐ Box No. VII Certain defects in the international application ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application				
Date of submission of the demand 2010-10-29		Date of completion of this report 06.12.2010		
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Fax: +31 70 340 - 3016		Authorized officer Rooney, Kevin Telephone No. +31 70 340-3931 		

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.
PCT/US2009/069921

Box No. I Basis of the report

1. With regard to the **language**, this report is based on
 - ☒ the international application in the language in which it was filed
 - ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of:
 - ☐ international search (under Rules 12.3(a) and 23.1(b))
 - ☐ publication of the international application (under Rule 12.4(a))
 - ☐ international preliminary examination (under Rules 55.2(a) and/or 55.3(a))
2. With regard to the **elements*** of the international application, this report is based on *(replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report)*:

Description, Pages

1-34 as originally filed

Claims, Numbers

1-27 as originally filed

Drawings, Sheets

1-12 as originally filed

- ☐ a sequence listing - see Supplemental Box Relating to Sequence Listing.
3. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:
 - ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing (*specify*):
 - ☐ any table(s) related to sequence listing (*specify*):
 4. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since either they are considered to go beyond the disclosure as filed, or they were not accompanied by a letter indicating the basis for the amendments in the application as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rules 70.2(c) and (c-bis)):
 - ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing (*specify*):
 5. ☐ This opinion has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 70.2 (e)).
 6. ☐ Supplementary international search report(s) from Authority(ies) have been received and taken into account in drawing up this report (Rule 45bis.8(b) and (c)).

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY

International application No.
PCT/US2009/069921

Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	
	No: Claims	<u>1-27</u>
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	<u>1-27</u>
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1-27</u>
	No: Claims	

2. Citations and explanations (Rule 70.7):

see separate sheet

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/US2009/069921

Re Item V

Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Reference is made to the following document:

D1 WO 2007/027223 A2 (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE [US]; UNITED SOYBEAN BOARD [US]; BENECKE H) 8 March 2007 (2007-03-08)

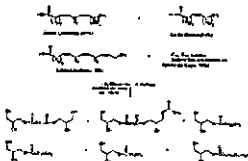
2. The present application does not meet the criteria of Article 33(2) PCT, because the subject-matter of claims 1 and 13 is not new. The document D1 describes a method for producing an ester by reacting a fatty acid derived from fatty acid containing materials with ozone and an alcohol at a temperature between -80°C and 80°C to produce intermediate products which are further reacted to produce esters by reflux or at temperatures below reflux, wherein the esters are produced at the double bond sites. Furthermore, the document D1 describes the production of amides wherein fatty acids derived from fatty acid containing materials are amidified at the fatty acid sites and further reacted with ozone and alcohol at a temperature between -80°C and 80°C to produce intermediate products which are further reacted to produce esters by reflux or at temperatures below reflux, wherein the esters are produced at the double bond sites (see D1: as cited in the search report).

3. Dependent claims 2-12 and 14-27 do not contain any features which, in combination with the features of any claim to which they refer, meet the requirements of the PCT in respect of novelty since these features are already disclosed in combination in the document D1 (see D1: as cited in the search report).

FIGURA 13

FIGURA 12

Reacciones de Agente de Enlace de Anillo de Fide en la Polimerización del Glucosido Sugarcos por Radicales



Reacciones de un tipo Anillo de la Polimerización del Glucosido Sugarcos por Radicales

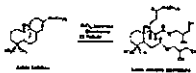
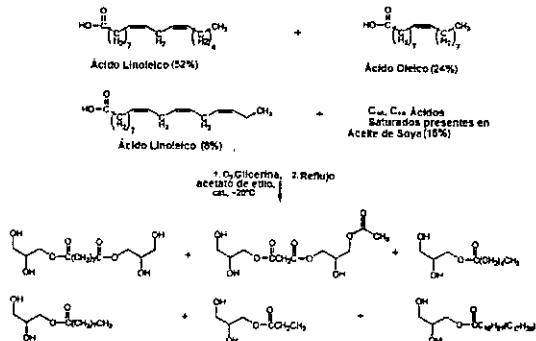


Fig.(Ra 12)

FIGURA 12

Ozonólisis de Ácido de Soya en Acetato de Etilo en la Presencia de Glicerina Seguido por Reflujo



Dzonólisis de Ácido Abietico en la Presencia de Glicerina Seguido por Reflujo

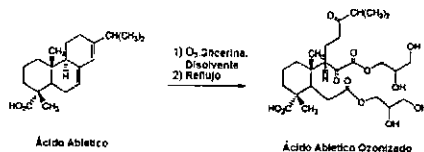


FIGURA 13

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0061498

Bogotá D.C., Junio 24 de 2011 - 12:30:11

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	411768512	24/06/2011	23.720.000.00

*** 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. 11-081839-00000-0000

Fecha: 2011-06-30 12:40:48 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 85

COLO: 00851-841-001-7

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) 5513240

Junio 24 de 2011 - 12:30:22

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0062593

Bogotá D.C., Junio 28 de 2011 - 17:25:22

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	411768501	28/06/2011	53.477.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	1612 TASA ANUAL A#OS 9 a 12 CUATRENIO PARA MANTENIMIENTO DE	451.000.00	451.000.00
				\$451.000.00

SON: **CUATROCIENTOS CINCUENTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-081839- -00000-0000

Fecha: 2011-06-30 12:40:48 Dep. 2020 DIR NUEVASCR
Tra. 11 PATENTE I y II Eva: 379 FASE NACIONAL II
Act. 411 PRESENTACION Folios: 85

COW: 00851-841-007-7

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

Junio 28 de 2011 - 17:25:34

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

84



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0062674

Bogotá D.C., Junio 28 de 2011 - 17:25:22

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	411768501	28/06/2011	53.477.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	5.000.00	5.000.00
				\$5.000.00

SON: **CINCO MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-081839-00000-0000

Fecha: 2011-06-30 12:40:48 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 85

COLO: 00851-841-001-7

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

Junio 28 de 2011 - 17:25:36

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

85



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0062675

Bogotá D.C., Junio 28 de 2011 - 17:25:22

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	411768501	28/06/2011	53.477.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	5.000.00	5.000.00
				\$5.000.00

SON: **CINCO MIL PESOS, MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-081839- -00000-0000

Fecha: 2011-06-30 12:40:48 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 85

COCO: 00851-841-001-7

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

Junio 28 de 2011 - 17:25:36

Bogotá D.C.,
2020

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

REFERENCIA	Radicación No.	11 081839
	Solicitud internacional	PCT/US2009/069921
	Fecha inicio fase nacional	31/07/2011
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	12089

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

1. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.
2. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

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

Continúa en la página siguiente...

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



JOSE LUIS SALAZAR LOPEZ

Director de Nuevas Creaciones (C)

05 AGO. 2011

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

Bogotá D.C.,
2020

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

REFERENCIA	Radicación No.	11 081839
	Solicitud internacional	PCT/US2009/069921
	Fecha inicio fase nacional	31/07/2011
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	

11 2090

Teniendo en cuenta que el capítulo reivindicatorio presentado excede de diez reivindicaciones, es necesario que cancele la tasa establecida por cada reivindicación adicional presentada, de conformidad con lo dispuesto en la resolución de tasas vigente para la fecha de presentación de la solicitud, so pena de que no sean tenidas en cuenta dentro del presente trámite administrativo.

En consecuencia, con fundamento en lo previsto por el artículo 12 del Código Contencioso Administrativo, se le requiere para que dentro del término de dos (2) meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio atienda el requerimiento aquí señalado. Lo anterior, con el alcance que para tal efecto establece el artículo 13 de la misma codificación, respecto de las reivindicaciones adicionales.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001.


JOSE LUIS SALAZAR LOPEZ
Director de Nuevas Creaciones (C) 

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 05 AGO. 2011
adpa11