



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0513484-6 B1

(22) Data do Depósito: 22/08/2005

(45) Data de Concessão: 15/03/2016
(RPI 2358)



(54) Título: PROCESSOS PARA PREPARAR ÓLEOS VEGETAIS HIDRÓXI-FUNCIONAIS E ÓLEOS VEGETAIS HIDRÓXI-FUNCIONAIS ASSIM OBTIDOS

(51) Int.Cl.: C07C 67/31

(30) Prioridade Unionista: 23/08/2004 US 10/924,332, 28/07/2005 US 11/193,813

(73) Titular(es): BIOBASED TECHNOLOGIES LLC

(72) Inventor(es): DAVID M. CASPER, TREVOR NEWBOLD

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSOS PARA PREPARAR ÓLEOS VEGETAIS HIDRÓXI-FUNCIONAIS E ÓLEOS VEGETAIS HIDRÓXI-FUNCIONAIS ASSIM OBTIDOS**".

Este pedido de patente reivindica a prioridade do pedido de patente de utilidade nº de série US 10/924.332, depositado em 23 de agosto de 2004, e da continuação-em-parte de utilidade nº de série 11/193.813, depositado em 28 de julho de 2005.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

A presente invenção aqui descrita e reivindicada refere-se a um processo inovador para preparar óleos vegetais com funcionalidade hidroxila, e os óleos vegetais assim preparados.

Os óleos vegetais são conhecidos pelo Homem desde as eras pré-históricas, e há séculos os seres humanos têm usado gorduras e óleos para alimentos e uma série de outros usos. A Humanidade no decorrer dos anos aperfeiçoou a ciência pertinente à capacidade de produzir óleos a partir de produtos agrícolas para seu uso próprio. Atualmente milhões de toneladas desses óleos são usados em uma série de aplicações de usos finais.

Os óleos vegetais são constituídos principalmente de triglicerídeos que contêm porções saturados e insaturados, onde o porção predominante é a variedade insaturada. Muito embora os triglicerídeos se prestem para muitas aplicações de uso final, existem alguns requisitos para que esses materiais tenham funcionalidades diferentes daquelas encontradas no óleo vegetal bruto.

Por exemplo, os triglicerídeos podem ser convertidos em compostos hidróxi-funcionais e os compostos hidróxi-funcionais podem ser tornados úteis, por exemplo, na formação de uretanos, reagindo os grupos hidroxila com isocianatos. Revestimentos, adesivos, elastômeros, espumas e compósitos podem ser fabricados a partir de elastômeros que usam tais compostos hidróxi-funcionais.

Atualmente, os triglicerídeos são hidrolisados com água, catalisando com enzimas, ácidos ou metais, para produzir produtos de glicerol, isto é, onde os grupos éster são removidos e substituídos por porções carboxila. Tais moléculas ainda têm instauração neles, mesmo depois desse

tratamento.

Fringuelli e colaboradores relataram um processo para converter alquenos em grupos 1,2-hidróxi-, usando peroxiácidos em água desmineralizada. O processo envolve a epoxidação do alqueno, e depois o anel epóxido é aberto diretamente por um ácido orgânico e água, ou por intermédio de hidrólise básica, para produzir a hidroxila. Fringuelli *et al.* afirmam que a síntese não requer solventes orgânicos (Fringuelli, F., Germani, R., Pizzo, F. e Savelli, G., "One-Pot Two-Step Synthesis of 1,2-Diol", *Synthetic Communications* 19(11 & 12):1939-1943 (1989)).

O que se descobriu nesta invenção é um processo preparatório simples para produzir polióis com funcionalidade hidroxila, que são derivados convertendo os grupos alqueno das moléculas insaturadas que constituem os óleos vegetais em grupos hidroxila.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A Figura 1 é um esquema de reação proposto para preparar os produtos desta invenção e consiste nas partes 1, 2 e 3.

A Figura 2 é um gráfico da funcionalidade hidroxila versus os equivalentes de peróxido usados na reação, para ilustrar o efeito do excesso de peróxido.

A Figura 3 é um gráfico triangular que ilustra diferentes regiões explosíveis para sistemas de peróxido.

A Figura 4 é um gráfico triangular de 50% de peróxido de hidrogênio e solvente orgânico com contração de 100%.

A Figura 5 é um gráfico triangular de 30% de peróxido de hidrogênio e solvente orgânico com contração de 100%.

A INVENÇÃO

Um aspecto da invenção aqui descrita e reivindicada refere-se a um processo para preparar óleos vegetais com funcionalidade hidroxila. Assim sendo, a invenção compreende colocar um óleo vegetal bruto em contato com peróxido de hidrogênio e um ácido orgânico, na presença de água, por um período de tempo suficiente e em uma pressão suficiente, e em uma temperatura suficiente, para formar um hidróxi-éster a partir de porções insa-

turados no óleo vegetal, e depois disso, separar quaisquer voláteis do óleo vegetal hidróxi-funcional, onde o ácido orgânico tem entre 1 e 3 átomos de carbono.

Uma segunda modalidade desta invenção é um processo para
5 preparar um óleo vegetal hidróxi-funcional puro, sendo que o processo compreende colocar um óleo vegetal bruto em contato com ácido acético, para formar uma fase orgânica; combinar peróxido de hidrogênio e ácido acético em água, para formar uma fase aquosa e adicionar a fase aquosa à fase orgânica, mantendo a quantidade de peróxido de hidrogênio na região segu-
10 ra do triângulo de peróxido de hidrogênio; resfriar os materiais resultantes até 50 a 90 °C e deixar a fase orgânica e a fase aquosa se separarem, e separar a fase aquosa da fase orgânica; movimentar a fase orgânica para um desgaseificador (evaporador instantâneo) que é aquecido até pelo menos 50 a 90 °C, e sob uma pressão de 5 a 15 mm Hg, antes de conduzir a fase orgânica para dentro do desgaseificador; evaporar instantaneamente a maior
15 parte do ácido acético residual e a fase aquosa; alimentar o produto para um primeiro evaporador de película rotativo e submeter o produto a uma primeira passagem através do evaporador de película rotativo a cerca de 5 a 20 mm Hg e 60 a 140 °C, em uma velocidade de rotação de cerca de 300 a 350
20 rpm e uma vazão de alimentação de cerca de 11,33 a 20,41 kg/h (25 a 45 lb/h), mantendo a temperatura interna do condensador em cerca de 0 a 12 °C; alimentar o produto para um segundo evaporador de película rotativo para uma passagem a cerca de 0,001 a 0,003 mm Hg e 220 a 260 °C, em uma velocidade de rotação de cerca de 300 a 350 rpm e uma vazão de ali-
25 mentação de cerca de 11,33 a 15,88 kg/h (25 a 35 lb/h), mantendo a temperatura interna do condensador em cerca de 35 a 70 °C,; resfriar o produto e recuperar o produto.

Uma terceira modalidade desta invenção é um processo para preparar um óleo vegetal hidróxi-funcional, sendo que o processo compre-
30 ende disponibilizar um reator de pressão que é capaz de ser vedado; adicionar óleo vegetal bruto a ácido acético no reator de pressão, para formar uma fase orgânica e uma fase aquosa; vedar o reator e aquecer até cerca de 85

a 120 °C sob agitação; dosar uma mistura de peróxido de hidrogênio/água a 35/70% para dentro da mistura quente; aquecer a mistura reativa até cerca de 120 a 135 °C sob uma pressão de 127 a 322 MPa (12 a 45 psig) por cerca de 1,5 a 3 horas, e depois resfriar a mistura até cerca de 50 a 90 °C sem agitação; remover a fase aquosa do reator de pressão; separar a maior parte do ácido acético, a fase aquosa e outros materiais de baixo ponto de ebulição a 90 a 150 °C e 5 a 60 mm Hg; aplicar uma pressão negativa de cerca de 2 a 15 mm Hg sob uma purga de nitrogênio e aquecer os materiais até cerca de 220 a 260 °C até que a mistura da reação apresente um índice de acidez de 0,5 mg de KOH/g ou menos.

Ainda outra modalidade desta invenção é um processo para preparar um óleo vegetal hidróxi-funcional puro, sendo que o processo compreende colocar um óleo vegetal bruto em contato ácido acético, para formar uma fase orgânica; combinar peróxido de hidrogênio e ácido acético em água para formar uma fase aquosa e adicionar a fase aquosa à fase orgânica, mantendo a quantidade de peróxido de hidrogênio na região segura; resfriar os materiais resultantes até menos do que 50 a 90 °C, e deixar a fase orgânica e a fase aquosa se separarem e separar a fase aquosa da fase orgânica; movimentar a fase aquosa para um tanque de retenção, e depois reciclar a fase aquosa; movimentar a fase orgânica para um desgaseificador que é aquecido até pelo menos 50 a 90 °C, e sob uma pressão de 5 a 15 mm Hg, antes de conduzir a fase orgânica para dentro do desgaseificador; evaporar instantaneamente a maior parte do ácido acético residual e a fase aquosa, e alimentar o ácido acético residual e a fase aquosa para uma coluna de destilação fracionada para recuperação e reciclagem; alimentar o produto para um primeiro evaporador de película rotativo e submeter o produto a uma primeira passagem através do evaporador de película rotativo a cerca de 5 a 15 mm Hg e 60 a 140 °C, em uma velocidade de rotação de cerca de 300 a 350 rpm e uma vazão de alimentação de cerca de 11,33 a 20,41 kg/h (25 a 45 lb/h), mantendo a temperatura interna do condensador em cerca de 0 a 12 °C; coletar o evaporado em um tanque de retenção; alimentar o produto para um segundo evaporador de película rotativo para uma passagem a cer-

ca de 0,001 a 0,003 mm Hg e 220 a 250 °C, em uma velocidade de rotação de cerca de 300 a 350 rpm e uma vazão de alimentação de cerca de 11,33 a 15,88 kg/h (25 a 35 lb/h), mantendo a temperatura interna do condensador em cerca de 35 a 70 °C,; resfriar o produto e recuperar o produto.

5 Ainda outra modalidade é um processo para preparar um óleo vegetal hidróxi-funcional puro, sendo que o processo compreende disponibilizar um reator de pressão que é capaz de ser vedado; adicionar óleo vegetal bruto a ácido acético no reator de pressão, para formar uma fase orgânica e uma fase aquosa; vedar o reator e aquecer até cerca de 85 a 120 °C sob
10 agitação; dosar uma mistura de peróxido de hidrogênio/água a 35/70% para dentro da mistura quente; aquecer a mistura reativa até cerca de 120 a 135 °C sob uma pressão de 127 a 322 MPa (12 a 45 psig) por cerca de 1,5 a 3 horas, e depois resfriar a mistura até cerca de 50 a 90 °C sem agitação; remover a fase aquosa do reator de pressão e conduzir até uma coluna de
15 destilação para recuperar o ácido acético; separar a maior parte do ácido acético, a fase aquosa e outros materiais de baixo ponto de ebulição a 90 a 150 °C e 5 a 60 mm Hg, e conduzir o ácido acético, a fase aquosa e outros materiais de baixo ponto de ebulição até uma coluna de destilação e recuperar o ácido acético; aplicar uma pressão negativa de cerca de 2 a 15 mm Hg
20 sob uma purga de nitrogênio e aquecer os materiais até cerca de 220 a 260 °C até que a mistura da reação apresente um índice de acidez de 0,5 mg de KOH/g ou menos, e coletar quaisquer ácidos removidos do produto.

 Mais outra modalidade desta invenção é um processo para preparar um óleo vegetal hidróxi-funcional puro, sendo que o processo compreende colocar um óleo vegetal bruto em contato com peróxido de hidrogênio e um ácido orgânico, na presença de água, por um período de tempo suficiente, a uma temperatura suficiente, e sob uma pressão suficiente, para formar grupos hidroxila a partir dos porções insaturados do óleo vegetal; separar quaisquer componentes voláteis do óleo vegetal hidroxilado em uma
25 temperatura menor do que cerca de 90 a 150 °C; carregar o produto para dentro de um vaso de destilação equipado com um condensador e um coletor de destilados; iniciar a agitação do produto e produzir uma pressão nega-

tiva de cerca de 5 a 60 mm Hg dentro do vaso; aquecer o vaso até cerca de 90 a 140 °C e manter nesta temperatura até que a destilação cesse; manter uma purga de nitrogênio de cerca de 1.250 cm³/h/kg (2 ft³/h/100 lb) a 5.000 cm³/h/kg (8 lb/h/100 lb) de produto e separar os voláteis; aquecer o produto
5 até 220 a 250 °C, removendo o destilado até que o índice de acidez da produto seja de 0,5 mg de KOH/g ou menos, onde o ácido orgânico encontrado na reação tem entre 1 e 3 átomos de carbono.

Ainda outra modalidade desta invenção é um processo para preparar um óleo hidróxi-funcional puro, processo este que compreende colocar um óleo vegetal em contato peróxido de hidrogênio, na presença de
10 água, por um período de tempo suficiente, em uma temperatura suficiente e uma pressão suficiente, para formar grupos hidroxila a partir de porções insaturados dos óleos vegetais.

Depois disso, efetua-se a separação de fases da massa da reação em uma fase orgânica que contém o óleo vegetal hidroxilado, e uma
15 fase aquosa, removendo os materiais voláteis da fase orgânica, em uma temperatura menor do que 90 a 150 °C e uma pressão de 5 a 60 mm de Hg ou menos.

Depois disso, aquece-se o produto até uma temperatura na faixa entre cerca de 220°C e 250°C, e o produto é movimentado descendente-
20 mente através de uma coluna recheada, forçando, sob pressão, um material selecionado no grupo que consiste em vapor d'água e um gás não-reativo com o óleo vegetal, e depois para cima através da coluna recheada, para remover as impurezas de alto ponto de ebulição e ácidos orgânicos, e depois disso, coleta-se o óleo vegetal hidroxilado.
25

Há também uma modalidade de purificação que é outro processo de purificação dos óleos vegetais hidroxilados semipuros desta invenção, sendo que o dito processo compreende a neutralização dos ácidos graxos com uma base, tal como KOH ou NaOH. O processo trata o óleo vegetal removendo o ácido acético e a fase aquosa por destilação a vácuo a partir
30 da camada orgânica do material de partida hidroxilado, para dar o produto semipuro que usualmente tem um índice de acidez na faixa entre cerca de

14 e 20 mg de KOH por grama da amostra. Uma amostra do produto semi-puro é retirada e titulada com, por exemplo, hidróxido de potássio 0,1 N dissolvido em uma solução 50:50 de álcool isopropílico:água até um pH final de 9, para determinar a quantidade de soda cáustica necessária para neutralizar os ácidos graxos residuais.

O peso da soda cáustica por grama de produto semipuro é então calculado junto com um excesso de 1 a 15% em peso, e esta quantidade é escalonada calculando o óleo vegetal total a ser tratado.

Uma solução de soda cáustica 0,1 a 1,0 N em um álcool é preparada, baseado no cálculo escalonado, e adicionada lentamente ao óleo vegetal sob turbilhonamento, mantendo uma temperatura entre cerca de 0°C e cerca de 40°C. Os álcoois usados nesta etapa podem ser, por exemplo, metanol, etanol, propanol, e butanol, e de preferência, é metanol ou propanol, e o metanol é especialmente preferido.

Depois disso, um vácuo de 10 a 50 mm de Hg aos materiais neutralizados e a temperatura é aumentada lentamente até pelo menos 90 a 120°C e mantida por 0,5 a 1 hora. O álcool e a água de neutralização são então destilados a vácuo, deixando o óleo vegetal isento de ácidos.

Uma outra etapa de purificação inclui remover os surfactantes (sabões) gerados pelo processo de neutralização, e inclui quaisquer ânions ou cátions remanescentes depois da adição da soda cáustica. Isso é realizado adicionando água destilada ao produto neutralizado em uma razão ponderal de 1:1 e aquecendo a solução até cerca de 60 °C a 90 °C sob agitação.

Depois disso, a agitação é desligada e o produto é deixado separar em duas fases, uma fase aquosa e uma fase orgânica, e depois decanta-se a fase aquosa da fase orgânica. O restante é destilado a vácuo para remover a água residual, e o produto é depois resfriado. Antioxidantes podem ser agora adicionados ao óleo vegetal, para prolongar a vida útil do produto final, caso desejado. O produto final é normalmente envelhecido com nitrogênio e armazenado sob nitrogênio.

O termo óleo vegetal "bruto" significa que o óleo vegetal foi obti-

do por técnicas normais de processamento, sem qualquer modificação nas características químicas do óleo em si.

Este óleo vegetal pode ser bruto, refinado, clarificado, desodori-
zado, desestearinado, ou modificado, híbrido, e pode ser usado como adqui-
rido dos produtores.

O óleo vegetal é colocado em contato com peróxido de hidrogê-
nio e um ácido orgânico, na presença de água. Para os propósitos desta in-
venção, o óleo vegetal pode ser selecionado entre quaisquer óleos vegetais
disponíveis, dentre os quais estão os óleos vegetais mais comuns, tais como
o óleo de milho, óleo de palma, óleo de soja, óleo de algodão, óleo de a-
mendoim, óleo de colza, óleo de açafroa, óleo de canola, óleo de farelo de
arroz, e óleo de girassol. Os óleo preferidos nesta invenção são o óleo de
milho, o óleo de algodão, óleo de soja, óleo de canola e óleo de palma, e os
mais preferidos são óleo de soja e óleo de palma.

No processo, o óleo vegetal é colocado em contato com peróxi-
do de hidrogênio e um ácido orgânico, na presença de água. A quantidade
de peróxido de hidrogênio usada fica na faixa entre cerca de 0,1 e cerca de
6,0 equivalentes, baseado na quantidade de insaturação presente no óleo
vegetal. Caso um valor de funcionalidade hidroxila menor seja desejado, en-
tão devem ser usadas quantidades menores do peróxido de hidrogênio. Co-
mo assinalado, cerca de 6,0 equivalentes darão um índice de hidroxila de
cerca de 180 a 190. O efeito do uso de quantidades maiores do peróxido
está ilustrado na Figura 2.

A quantidade de ácido orgânico usada baseia-se na quantidade
de óleo vegetal bruto usada, pelo fato de que se usa razões molares da or-
dem entre de cerca de 1:0,45 e cerca de 1:2,0 de gramas de óleo de soja
para ácido acético glacial, pois o ácido orgânico atua também como um sol-
vente e é usado na reação de abertura dos anéis. Nesta invenção, os exem-
plos de ácidos orgânicos utilizáveis são aqueles que têm 1 a 3 átomos de
carbono. Tais ácidos são, por exemplo, os ácidos fórmico, acético e propiô-
nico.

A quantidade de água na reação depende principalmente da

quantidade de peróxido utilizada. Em concentrações menores de peróxido de hidrogênio, mais água é adicionada ao sistema. À medida que os equivalentes de peróxido são aumentados, assim o são as quantidades de insaturação convertidas em epóxido. A quantidade molar de peróxido usada determina a quantidade de perácido formada. Isto, por sua vez, determina a quantidade de insaturação convertida em epóxido, e depois em composto hidroxilado.

A viscosidade do óleo vegetal hidroxilado final fica na faixa entre 300 e 32.000 mPa.s e pode ser controlada pela oxidação controlada do óleo de soja bruto (CSO), ou pelo comprimento da cadeia de carbonos no ácido que se torna a parte éster da molécula no produto. Assim sendo, quanto maior o R em RCOOH, menor será a viscosidade, sem afetar a funcionalidade do poliálcool resultante.

Os inventores neste caso não desejam se ater a tal teoria, mas o esquema de reações ilustrado na Figura 1 demonstra esse ponto, onde as designações de R e R' são os vários segmentos que formam o remanescente do óleo vegetal. Um ácido orgânico, como por exemplo, o ácido acético, forma um perácido na presença de um peróxido, tal como peróxido de hidrogênio, com formação de água como subproduto, como ilustrado no esquema de reação 1 (Figura 1). Depois disso, o perácido reage com a insaturação no óleo vegetal, para formar o anel epóxido e um ácido orgânico como subproduto, como está ilustrado no esquema de reação 2 (Figura 1). Depois disso, o anel epóxido é aberto pela influência de um ácido orgânico, para formar o hidróxi-éster, como está ilustrado no esquema de reação 3 (Figura 1).

Vários solventes podem ser usados neste processo. Qualquer solvente aprótico pode ser usado, que não éteres, pois eles demonstraram formar peróxidos explosivos.

O tempo de reação para este processo fica na faixa entre cerca de 1 h e cerca de 24 h.

As temperaturas úteis para as reações podem ficar na faixa entre a temperatura ambiente e a temperatura de refluxo da mistura.

Prefere-se adicionar o peróxido ao óleo vegetal depois do ácido

orgânico, mas a ordem de adição pode ser mudada.

Os óleos vegetais hidroxilados produzidos por esta invenção são polióis puros, pelo fato de que eles têm as seguintes características: eles são estáveis no congelamento/descongelamento, baixo odor, cor menor do que 0,5, índices de acidez menores do que 1,0 mg de KOH/g, nenhum peróxido residual, menos de 0,01% em peso de água, menos de 0,01% de ácidos orgânicos usados como matérias-primas, usando o Processo Oficial de AOCS CD-22-91, onde os resultados são relatados como porcentagem (A/A), e usando os seguintes processos padronizados de análise: Processo Oficial AOCS, Cd 3d-63 para índice de acidez; Processo Oficial AOCS, Cd 1-24 para índice de iodo de gorduras e óleos, Processo Wijs; Processo Oficial AOCS, Cd 13-60 para índices de hidroxila, e Processo Oficial AOCS, Cc 13-c-50 para processo de espectrofotômetro de cores.

O termo "baixo odor", para os propósitos desta invenção, significa que os polióis têm uma pontuação 7 ou maior no teste SAE J1351, onde a escala de pontuações do teste SAE J 1351 é substituída pela escala de pontuações GME 60276.

Alguns polióis baseados em soja oferecidos no mercado têm padecido de apresentarem um odor que é mais bem descrito simplesmente como sendo característico de óleo de soja. Este odor é detectado facilmente pelo nariz humano e foi comparado àquele das batatas fritas cediças ou óleo de cozinha velho, usado. O odor pode ser encontrado no poliol de soja líquido puro e se transfere para qualquer artigo de espuma fabricado usando tais polióis. O odor inerente em polióis baseados em soja conhecidos anteriormente tem sido um fator por que tais polióis não têm sucesso comercial disseminado e duradouro.

O protocolo para o teste de odor baseou-se no método de teste da Society of Automotive Engineers (SAE) nº SAE J1351-93. Este teste envolve colocar uma pequena quantidade de amostra dentro de uma lata metálica de tinta de 0,95 L (57,75 in³), aquecer e deixar que pessoas a cheirem e pontuem o odor em uma escala numérica. Uma lata metálica vazia e uma lata contendo poliol poliéter baseado em petróleo com uma composição simi-

lar à dos polióis baseados em soja foram usadas como controles.

O óleo de soja bruto em si não é estável no congelamento/descongelamento. Mesmo um resfriamento simples do óleo até cerca de 10 °C iniciará o processo de precipitação de sólidos visíveis. Depois de aquecer de volta para a temperatura ambiente, os sólidos particulados pequenos expelidos do óleo permanecem visíveis a olho nu. Sob aquecimento e agitação, os sólidos podem ser forçados a entrar em solução novamente. A menos que especificamente removidos, ou redissolvidos, estes sólidos provavelmente apresentam problemas de manuseio a jusante, tais como entupimento de filtros, válvulas e orifícios. Caso possam ser produzidos óleos que mantenham estabilidade no congelamento/descongelamento, então os problemas de manuseio enunciados acima poderiam ser essencialmente eliminados. Para os propósitos desta invenção, o termo "estabilidade no congelamento/descongelamento" significa pelo menos 5 ciclos de congelamento/descongelamento.

Vários processos podem ser usados para purificar os óleos vegetais depois que a versão hidroxilada está formada. Tais processos estão descritos detalhadamente nos exemplos que se seguem, porém, geralmente, eles consistem em usar evaporação em massa para remover a maior parte dos compostos voláteis com baixo ponto de ebulição, destilação, evaporação rotativa de película, filme cadente, coluna recheada, e similares, usando pressões negativas e temperaturas elevadas, sendo as pressões negativas e temperaturas elevadas precisamente controladas, de tal modo que os óleos não terminem com impurezas e/ou odores ou cor.

Um processo é o processo de destilação a vácuo com purga, e consiste inicialmente em remover o solvente principal e outros compostos de baixo ponto de ebulição, por processos convencionais, tais como, por exemplo, destilação atmosférica ou a vácuo. É importante que a temperatura durante a etapa do processo seja mantida abaixo de 150 °C, e de preferência, entre 120 °C e 140 °C. Caso a temperatura seja deixada subir acima de 150 °C, o produto começará a descolorir. Quanto mais tempo a temperatura ficar neste nível, mais escuro ficará o produto, e isto deve ser evitado nesta in-

venção.

Neste ponto, o produto é um óleo vegetal com funcionalidade hidroxila. Neste e em outros processos desta invenção, ácido peracético é gerado e é este oxidante que se difunde através da interface entre a fase orgânica e a fase aquosa, onde ele reage com uma das ligações duplas impedidas nos triglicerídeos, para formar o polioliol. Este processo se repete até que os alquenos tenham sido convertidos em grupos hidroxila, resultando nos polióis funcionais desta invenção.

Os vasos de reação usados nestes processos inventivos devem ter revestimento de vidro, ou fabricados a partir de ligas metálicas que não conferem cor ao produto.

O polioliol semipuro é carregado para dentro de um vaso de destilação pelo restante deste aspecto da invenção, e prefere-se que o vaso seja mantido em cerca de 85 a 90% do volume completo.

O polioliol semipuro é geralmente agitado e aplica-se um refrigerante ao condensador do vaso de destilação, e neste ponto, aplica-se vácuo. O vaso é aquecido até cerca de 90 a 150 °C e mantido nesta temperatura até que a destilação cesse.

Uma purga de nitrogênio de cerca de 1.250 cm³/h/kg (2 ft³/h/100 lb) a 5.000 cm³/h/kg (8 lb/h/100 lb) de produto, e continua-se a agitar o produto. Finalmente, o produto é aquecido até cerca de 220 a 230 °C e o destilado é removido. Quando a destilação cessa, a reação está terminada.

A segunda modalidade desta invenção é denominada reação de refluxo em condições atmosféricas com evaporador de película rotativo. Neste processo, a reação ocorre em um sistema bifásico. O óleo vegetal é dissolvido em ácido acético, formando a fase orgânica. O oxidante, isto é, o ácido peracético, é gerado *in situ* pela adição de 35 a 70% em peso de peróxido de hidrogênio. Isto gera a fase aquosa. À temperatura ambiente, a reação entre esses componentes não é evidente. O aquecimento até cerca de 85 a 110 °C gera ácido peracético *in situ*, e o envelhecimento nesta temperatura sob refluxo leva a reação à completude.

O oxidante é dividido proporcionalmente entre a fase aquosa e a

fase orgânica, sendo a concentração mais alta encontrada na fase aquosa. O oxidante se difunde através da interface que separa as fases, onde ele se encontra e reagem com ligações duplas impedidas no óleo vegetal, para formar o poliol. Este processo se repete até que os alquenos tenham sido
5 convertidos em grupos hidroxila, resultando no poliol hidróxi-funcional.

A ordem de adição das matérias-primas nesta reação é importante. O rdem correta de adição reduz a carga no agitador e mantém a concentração de peróxido de hidrogênio dentro da região segura do triângulo de peróxido de hidrogênio.

10 As soluções de peróxido de hidrogênio com alta concentração (80% ou mais) podem explodir, mas elas são muito insensíveis e podem ser iniciadas apenas com dificuldade. Misturas de peróxido de hidrogênio e produtos orgânicos também podem ser explosivas, e podem ser produzidas com concentrações moderadas (limite inferior de 45%). Em contraste, mistu-
15 ras de peróxido de hidrogênio e produtos orgânicos com altas concentrações podem ser extremamente sensíveis.

O gráfico triangula ilustrado na Figura 3 indica regiões diferentes para misturas de peróxido de hidrogênio com produtos orgânicos, onde A é a região explosiva, B é a região de detonação, e C é a linha estequiométrica.
20 Estão indicadas também as designações 1 para o vértice de orgânicos, 2 para o vértice de hidrogênio, e 3 para o vértice de água. A linha estequiométrica une a linha da base de peróxido de hidrogênio/orgânicos, sendo 100% de água através do vértice da área explosiva. O poder explosivo das misturas diminui à medida que a composição se move para longe da linha este-
25 quiométrica.

As composições das misturas podem ser determinadas desenhando uma linha entre a concentração do solvente orgânico e a concentração inicial de peróxido de hidrogênio. A Figura 4 ilustra a concentração da
30 mistura de 50% do peróxido de hidrogênio e um solvente orgânico com 100% de concentração, onde A, B, C, 1, 2, e 3 são como designados logo acima. Como ilustrado, esta linha atravessa a região explosiva e é potencialmente perigosa. Para evitar misturas potencialmente explosivas, o peróxi-

do de hidrogênio é diluído de uma concentração de 50% para a concentração de 30%, adicionando água em primeiro lugar, antes que ele seja misturado com solventes orgânicos, como ilustrado na Figura 5, onde A, B, C, 1, 2, e 3 são como designados logo acima.

5 As regiões não-explosivas, como ilustrado nas figuras, são fora das regiões explosivas e são as regiões "seguras" desta invenção.

A mistura resultante é então resfriada até aproximadamente 90 °C para separação de fases e o agitador é desligado para evitar a formação de uma emulsão. A fase aquosa inferior é desviada para um tanque de re-
10 tenção para análise. Aproximadamente 80 a 85% em peso desta corrente são reciclados para a próxima batelada da reação. A fase orgânica é transferida para o tanque de alimentação do evaporador de película rotativo para purificação.

A primeira etapa na purificação é evaporar instantaneamente a
15 maior parte do ácido acético e a fase aquosa permanecendo no produto. Esta etapa deixa uma pequena quantidade de ácido acético e água no poliol. O condensado coletado nesta etapa é alimentado para o tanque de alimentação da destilação fracionada para recuperação.

O poliol é então alimentado para um evaporador de película rota-
20 tivo para uma primeira passagem a cerca de 15 a 20 mm de Hg, em uma temperatura entre 60 e 140 °C, uma velocidade de rotação de 300 a 350 rpm e uma vazão de alimentação de cerca de 11,3 a 20,4 kg/h (25 a 40 lb/h). O produto semipuro é então passada uma segunda vez através do evaporador de película rotativo a cerca de 0,001 a 0,003 mm de Hg, 200 a 250 °C, velo-
25 cidade de rotação de 300 a 350 rpm e uma vazão de alimentação de cerca de 11,3 a 20,4 kg/h (25 a 40 lb/h). A temperatura interna do condensador é mantida em 35 a 70 °C e o destilado de ácidos graxos é coletado nesta etapa.

A terceira modalidade desta invenção é denominada processo
30 de separação com purga a vácuo em reator de pressão, e é conduzida inicialmente como na modalidade anterior pelo fato de que o óleo vegetal é adicionado ao ácido acético, formando a camada orgânica e a camada aquosa.

O reator é vedado e o conteúdo é aquecido até 85 a 120 °C sob agitação. O oxidante é formado pela adição dosada do peróxido de hidrogênio à mistura reativa que contém o ácido acético. À temperatura ambiente, a reação entre estes componentes é muito lenta ou inexistente; entretanto, sob
5 agitação e aquecimento, eles reagem para formar o oxidante. A pressão no vaso neste ponto é da ordem de 0 a 178,75 kPa (25 psig).

Depois de adicionado todo o peróxido de hidrogênio, a mistura reativa é aquecida até 125 a 135 °C e controlada nesta temperatura sob resfriamento, caso necessário. O oxidante é dividido proporcionalmente entre a
10 fase aquosa e a fase orgânica, sendo a concentração mais alta encontrada na fase aquosa durante a reação.

Depois de cerca de 2 h, em uma temperatura de cerca de 125 a 135 °C e uma pressão de cerca de 177,25 kPa (15 psig) a 250,25 kPa (35 psig), a reação é resfriada até 50 a 90 °C com agitação mínima para evitar a
15 formação de uma emulsão. As fases se separam e a fase aquosa é desviada para um tanque de retenção para análise do teor de peroxigênio. Esta corrente é então transferida para o tanque de alimentação da coluna de destilação para recuperar o ácido acético. A fase orgânica é então transferida para o vaso de separação a vácuo para purificação ou ela é retificada no reator.

20 A primeira etapa na purificação é separar a maior parte do ácido acético, a fase aquosa e os compostos de baixo ponto de ebulição a 90 a 150 °C e 5 a 60 mm de Hg. Neste nível de vácuo, um refrigerante é necessário no condensador e no coletor para capturar os destilados e facilitar a carga sobre a bomba de vácuo que deveria ser equipada com um sifão de baixa
25 temperatura. O condensado é coletado e transferido para o tanque de alimentação da coluna de destilação fracionada para recuperar o ácido acético.

Isto deixa o produto poliol com traços de ácido acético, água, composto de alto ponto de ebulição, e alguma pequena quantidade de ácidos graxos a serem removidos. O nível de vácuo é elevado para 2 a 15 mm
30 de Hg, mantendo uma pequena purga de nitrogênio e aquecendo a batelada até cerca de 220 a 250 °C. Os ácidos graxos são removidos pela destilação iniciando a cerca de 175 a 250 °C. Depois que um índice de acidez de 1,0

mg de KOH/g ou menos é atingido, o produto é filtrado através de um meio filtrante de 100 a 250 microns, antes de transferir para estocagem.

Deve-se assinalar que estas reações e procedimentos precisam ser conduzidos em uma reator com revestimento de vidro, ou reator de liga metálica, que não é reativo com o peróxido de hidrogênio ou o ácido acético da invenção, tal como um reator de aço inoxidável 316L. Caso seja utilizado um reator de aço inoxidável 304 ou 316L, ele deve ser passivado antes do uso.

A passivação consistem em limpar o aço inoxidável com água destilada, e em seguida, com uma solução de detergente em água destilada a 40 a 52 °C. Uma solução de hidróxido de sódio a 5% em peso em água à temperatura ambiente é então adicionada e a superfície é decapada por 1 h. Depois, adiciona-se ácido nítrico (solução aquosa a 30 a 35% em peso) ao reator e o reator é envelhecido por cerca de 2 h Pa temperatura ambiente sob agitação. Depois, ele é lavado com água destilada, e depois adiciona-se peróxido de hidrogênio a 5% ao reator e ele é checado quanto à degradação. Caso nenhuma degradação seja observada, o peróxido de hidrogênio é removido e o reator está pronto para uso. Caso o reator seja usado para algum outro tipo de reação, o procedimento de passivação deve ser refeito.

Os óleos vegetais hidroxilados desta invenção são úteis na fabricação de uma série de produtos poliuretânicos. Por exemplo, eles são úteis na preparação de uma série de sistemas de poliuretanos reativos curáveis, tais como moldagem por injeção em reação e elastômeros fundíveis. Tais produtos podem ser, por exemplo, espumas que são rígidas, flexíveis ou semi-rígidas. Eles podem ser espumas de alta densidade e baixa densidade. Tais espumas são utilizáveis, por exemplo, para construção, tal como isolamento, e para a formação de artigos, e com propósitos ornamentais, insumo de blocos, artigos moldados, isolamento por aspersão, e aplicações de derramamento no local.

Nos exemplos, usou-se peróxido de hidrogênio a 35% como fonte de peróxido, de tal modo que um grande excesso de água esteja presente. Um excesso de peróxido é usado para converter todos alquenos em epó-

xidos.

EXEMPLOS

Exemplo 1

Adicionou-se 20 g (19,52 mmoles) de óleo de soja bruto isento
 5 de solvente a um frasco de vidro. Ao óleo de soja à temperatura ambiente
 adicionou-se 40 mL de ácido acético glacial e 10,71 mL de peróxido de hi-
 drogênio em uma razão de peróxido para ácido acético glacial de 5:1.

Esta mistura foi aquecida até o refluxo por cerca de 1 hora,
 quando a mistura reativa ficou límpida. A mistura reativa foi resfriada o sufi-
 10 ciente para manusear os materiais, e os materiais foram colocados em um
 funil separador de vidro e a camada do fundo (maioria ácido acético) foi re-
 movida. A camada do topo foi lavada com solução saturada de bissulfito de
 sódio e solução saturada de bicarbonato de sódio, e em seguida, com solu-
 ção saturada de cloreto de sódio. O material foi então transferido para um
 15 frasco Erlenmeyer e secado com sulfato de magnésio, e depois separado de
 qualquer solvente e compostos voláteis usando um evaporador rotativo.

Uma análise FTIR apresentou um grande prolongamento de OH
 a aproximadamente 3.300 cm^{-1} e uma redução no prolongamento de CH sp^2
 a aproximadamente 3.050 cm^{-1} , indicando que a insaturação na molécula
 20 tinha sido convertida em hidroxila (Tabela III).

Para os propósitos desta invenção, a funcionalidade das moléculas
 foi calculada da maneira que se segue. Existem aproximadamente seis
 sítios de ligações duplas em um triglicerídeo derivado de óleo de soja, por
 exemplo. Em virtude do impedimento estérico, apenas 4,6 deles podem ser
 25 acessados usando esta invenção. O cálculo da funcionalidade é assim deri-
 vado da seguinte maneira:

$$\text{Funcionalidade} = \frac{(I_s - I_f)}{I_s} \times 4,6 \text{ (sítios de alquenos disponíveis)}$$

onde:

I = Índice de Iodo = Índice de alqueno por mol (cg de I_2/g de
 30 amostra)

I_s = Índice de Iodo do Material de Partida (óleo de soja RBD) (cg

de I₂/g de amostra)

I_f = Índice de Iodo do Material Acabado

4,6 = Número de alquenos acessíveis no triglicerídeo)

TABELA I

Índice de Acidez (mg de KOH)	Funcionalidade	Índice de OH (mg de KOH)	Cor
0,9489	1,99	117,296	1,2601

5 TABELA II

Índice de Acidez (mg de KOH)	Funcionalidade	Índice de OH (mg de KOH)	Cor
0,4782	3,00	168,5733	6,6 x 10 ⁻²

TABELA III

Índice de Acidez (mg de KOH)	Funcionalidade	Índice de OH (mg de KOH)	Cor
0,9156	4,27	184,9066	0,808651

Exemplo 2

Uma segunda corrida foi feita como no primeiro exemplo, exceto que usou-se 4 equivalentes de peróxido. Usou-se 20 g de óleo de soja bruto, 40 mL de ácido acético glacial, 6,7 mL de peróxido, e a reação foi realizada sob refluxo por 1 h. A análise FTIR apresentou a formação de composto hidroxilado, com uma redução menor do prolongamento de CH sp² a 3.050 cm⁻¹ do que apresentado no Exemplo 1.

Exemplo 3

15 Uma terceira corrida foi feita como no primeiro exemplo, exceto que usou-se 3 equivalentes de peróxido. Usou-se 20 g de óleo de soja bruto, 40 mL de ácido acético glacial, 5,0 mL de peróxido. A reação foi realizada sob refluxo por 1 h. Os resultados da FTIR foram os mesmos do Exemplo 2.

Exemplo 4

20 Foram feitas quatro corridas usando (A) 2 equivalentes, (B) 1 equivalente, (C) zero equivalente, e (D) 17 equivalentes de peróxido. (A) consistia em 20 g de óleo de soja bruto, 40 mL de ácido acético glacial, 3,3 mL de peróxido; (B) consistia em 20 g de óleo de soja bruto, 40 mL de ácido

acético glacial, 1,7 mL de peróxido; (C) consistia em 20 g de óleo de soja bruto, 40 mL de ácido acético glacial, zero mL de peróxido, e 10 mL de água; e (D) consistia em 20 g de óleo de soja bruto, 40 mL de ácido acético glacial, e 11,7 mL de peróxido. Todos foram aquecidos sob refluxo por 1 hora.

5 Exemplo 5

Foi realizada outra corrida na qual duas formulações foram preparadas. (A) consistiu em 1 equivalente de peróxido (18,06 mmoles), 0,25 equivalente de óleo de soja bruto, 36 mL de ácido acético glacial, e (B) consistiu em 10 equivalentes de peróxido, 0,25 equivalente de óleo de soja bruto, e 36 mL de ácido acético glacial. Depois de aquecer por 1 hora sob refluxo, o material ficou límpido. Os resultados analíticos indicaram que houve transparência completa da amostra (B) com nenhum prolongamento aparente de CH sp² a 3.005 cm⁻¹ para o grupo insaturado, FTIR indicou que, quando 1 equivalente de peróxido foi usado, a maior parte do produto era insaturado, com apenas uma pequena quantidade de composto hidroxilado.

15 Exemplo 6

Foi conduzida outra corrida na qual se utilizou uma combinação de dois ácidos. Adicionou-se 100 g de óleo de soja bruto, 17 mL de ácido acético glacial e peróxido de hidrogênio a 35% a um frasco de vidro de 1 litro com fundo redondo. A esta mistura adicionou-se 11,1 mL de ácido fórmico (uma razão 1:1 com ácido acético). Esta mistura foi deixada aquecer em uma baixa temperatura (50 °C). A mistura reativa passou por exotermia durante os próximos 186 min a cerca de 105 °C. A reação foi então mantida a 105 °C e deixada agitando por mais 3 horas. Depois de completada a reação, como evidenciado pelo desaparecimento da cor da mistura da reação, o ácido foi removido junto com a água, para produzir uma conversão quantitativa de alqueno em epóxido, em hidróxi-ésteres, como indicado por FTIR.

25 Exemplo 7

Este exemplo ilustra uma modalidade da invenção.

30 Usando um reator de aço inoxidável 316L de 57 litros (15 galões), que tinha sido passivado, o reator foi purgado com nitrogênio. O agitador foi iniciado e o reator foi ventilado através do condensador de refluxo.

Uma pequena quantidade de água gelada foi introduzida no condensador de refluxo e um baixo volume de purga de nitrogênio foi alimentado para o reator.

O reator foi carregado com 7,25 kg (16 lb) de água destilada, e em seguida, com 13,15 kg (29 lb) de ácido acético glacial a 99% em peso, e 25,85 kg (57 lb) de óleo de soja bruto. Sob agitação turbulenta, os materiais foram deixados misturando por 10 min.

Adicionou-se 3,63 kg (8 lb) do oxidante a um tanque de forno dimensionado para conter suficiente peróxido de hidrogênio a 70% em peso para uma única batelada. Do tanque, os 3,63 kg (8 lb) do peróxido de hidrogênio foram dosados para o reator durante 30 min, mantendo agitação turbulenta. O reator era equipado com um condensador de refluxo e refrigerante fluindo através do condensador e disponível, caso necessário, para a camisa do reator. Não se observou qualquer reação ou exotermia nesta hora.

Ao término da adição do oxidante, a reação foi aquecida até 85 a 90 °C. Nesta temperatura, há calor suficiente para superar a energia de ativação da reação dos reagentes. Uma vez iniciada a reação, houve uma exotermia que elevou a temperatura da mistura da reação até seu ponto de ebulição de aproximadamente 110 °C. A ebulição foi inicialmente intensa, mas foi mitigada dentro de 30 a 45 min. Depois, um aquecimento externo foi necessário para manter um refluxo intenso a cerca de 110 °C e levar a reação à completude. No início da reação, a massa tinha uma aparência amarelo-alaranjada. Ela desvaneceu gradualmente até um líquido de escoamento livre com uma cor bege à medida que a reação terminava três horas depois.

A mistura da reação foi resfriada até 70 a 80 °C e deixada para separar as fases. A camada orgânica superior continha poliálcool/ácido acético e a fase aquosa inferior continha água/ácido acético/poliálcool e algum peróxido de hidrogênio. A camada orgânica tinha uma cor bege, uma aparência de emulsão e viscosa à temperaturas ambiente, mas muito fluida a 70 a 80 °C. A camada aquosa, entretanto, era virtualmente incolor, transparente e não-viscosa. A interface entre as duas fases era distinta e sem borda esfarrapada.

Depois de descansar por cerca de 45 min, as fases estavam se-

paradas e a camada aquosa foi transferida para um tanque de retenção e amostrada para análise. Aproximadamente 80 a 85% desta corrente foram reciclados para a próxima batelada de reagentes. Havia três componentes de interesse a partir da amostra, a saber, água, ácido acético e peroxigênio.

- 5 Estas informações foram usadas para ajustar a carga destes três componentes para a próxima reação em batelada. Os remanescentes 15 a 20% desta corrente foram transferidos para um tanque de alimentação da coluna de destilação fracionada para recuperação do ácido acético.

A camada orgânica que contém o poliol foi então transferida para um tanque de alimentação do evaporador de película rotativo, onde ela foi preaquecida até 60 °C. O poliol foi então tratado da maneira que se segue. Ele foi submetido a um evaporador instantâneo (desgaseificador) e dois evaporadores de película rotativos orientados em série, sendo que o poliol da alimentação da primeira unidade vai para o segundo evaporador de película rotativo.

Antes de alimentar para o primeiro evaporador de película rotativo, a fase orgânica da reação foi alimentada para um evaporador instantâneo para remover a maior parte do ácido acético e a fase aquosa. Usou-se um vácuo de cerca de 14 mm de Hg e uma temperatura de cerca de 115 °C. A corrente rica em poliol, que deixa o evaporador instantâneo foi desviada para o primeiro evaporador de película rotativo, e a fase de ácido acético/água foi levada para um tanque de alimentação da coluna de destilação fracionada.

A alimentação para o primeiro evaporador de película rotativo, que tem uma área superficial aquecida de aproximadamente 2.183,15 cm² (2,35 ft²), foi preaquecida, sob agitação. Esta unidade foi então evacuada usando 14 mm de Hg; a temperatura da parede subiu para 115 °C e a velocidade de rotação foi ajustada para 320 rpm. A alimentação foi então introduzida na unidade em uma vazão de 14,20 kg/h (31,3 lb/h). As correntes do produto e do destilado foram desviadas para recipientes vazios limpos, até que se atingisse o estado de equilíbrio. Uma vez atingido o estado de equilíbrio do processo, o produto foi desviado para o tanque de alimentação para

o segundo evaporador de película rotativo, e o condensado foi desviado para um tanque de alimentação da destilação fracionada para recuperar o ácido acético.

O material que deixa o primeiro evaporador de película rotativo
5 tinha um índice de acidez de cerca de 4 mg de KOH/g, nenhum peróxido, menos do que 0,1% em peso de água, e menos do que 0,1% em peso de ácido acético. Esta corrente foi alimentada para o segundo evaporador de película rotativo.

O segundo evaporador de película rotativo foi preaquecido até
10 60 °C sob agitação. A unidade foi então evacuada (0,001 mm de Hg), a temperatura da parede subiu para 240 °C e a velocidade de rotação foi ajustada para 320 rpm. A alimentação foi então introduzida na unidade em uma vazão de 11,50 kg/h (25,35 lb/h).

As correntes do produto e do destilado foram desviadas para
15 recipientes vazios limpos até atingir o estado de equilíbrio. Uma vez atingido o equilíbrio do processo, o produto foi coletado no tanque de retenção de produto. O condensado foi transferido para o tanque de retenção de ácidos graxos.

O produto tinha um índice de acidez menor do que 1, não havia
20 peróxidos, menos do que 0,01% em peso de água e menos do que 0,01% em peso de ácido acético.

Exemplo 8

Manuseio das Correntes de Descarga do Exemplo 7

Havia quatro correntes de descarga de interesse, a saber, a fase
25 aquosa da reação, o destilado do degaseificador, o destilado da primeira passagem no evaporador de película rotativo, e o destilado do segundo evaporador de película rotativo.

A fase aquosa isolada da reação continha quantidades recuperáveis de ácido acético, água, peróxido de hidrogênio, poliol e peróxido.
30 Depois da separação, a corrente foi analisada quanto aos componentes enunciados acima. Os resultados foram utilizados para ajustar a carga de peróxido de hidrogênio puro, ácido acético puro e água pura para a próxima

reação. Aproximadamente 80 a 95% em peso da corrente foram reciclados para a próxima batelada. Os restantes cerca de 15 a 20% em peso, foram extinguida rapidamente com metabissulfito de sódio e transferidos para a coluna de destilação fracionada para recuperar o ácido acético.

5 O destilado recuperado dos evaporadores de película rotativos foi transferido para a coluna de destilação fracionada para purificação. O condensador foi aquecido gradualmente até 116 °C. Em uma temperatura do topo de cerca de 80 °C, uma corrente rica em água começou a formar um azeótropo a partir do vaso. Esta corrente tinha um odor aromático, indicando
10 a presença de caudas leves com produtos de baixo ponto de ebulição. Isto foi continuado até que a temperatura do condensador atingisse 117,9 °C, e a temperatura do topo atingiu 103,5 °C. Quando a temperatura do condensador atingiu 120 °C e a temperatura do topo se estabeleceu em 117 °C, a corrente de ácido acético foi transferida para o tanque de ácido acético recuperado. A pureza deste material era de cerca de 97,4% e a recuperação-padrão foi de 92,8%.

A corrente de resíduo deste processo eram os fundos da coluna de destilação fracionada que consiste principalmente em água, caudas leves e fundos descoloridos da reação.

20 Exemplo 9

Um reator de aço inoxidável 316L de 227 litros (60 galões) foi passivado antes de ser usado neste processo. Uma purga de nitrogênio foi instalada no reator. O agitador foi iniciado e o reator foi ventilado através do condensador de refluxo. Aplicou-se refrigerante ao condensador de refluxo e
25 uma purga de nitrogênio no reator foi iniciada.

Carregou-se no reator 87 kg (192 lb) de óleo de soja RBD (refinado, branqueado, desodorizado), e em seguida, 46,3 kg (102 lb) de ácido acético glacial a 99% em peso, e 18,6 kg (41 lb) de água destilada. Sob agitação turbulenta, os reagentes foram deixados misturando por 15 min. O reator foi vedado e aquecido até 110 °C sob agitação, o que criou uma pressão
30 de cerca de 143 kPa a 179 kPa (20 a 25 psig).

Carregou-se um tanque de forno dimensionado para conter oxi-

dante suficiente para uma única batelada com 18,6 kg (41 lb) de peróxido de hidrogênio a 70% em peso.

Foram dosados 18,6 kg (41 lb) de peróxido de hidrogênio a 70% em peso a partir do tanque de forno para o reator durante 120 min em uma taxa de 0,154 kg/min (0,34 lb/min). A pressão do reator ficou na faixa entre 214,5 (30 a 35 psig) e 250,25 (35 psig). O refrigerante foi aplicado à camisa do reator, conforme necessário, para controlar a temperatura da batelada em $110\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante a adição do peróxido de hidrogênio.

Depois de carregado o peróxido de hidrogênio, a mistura da reação foi aquecida até $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ e envelhecida por 45 min. Nesta temperatura, a reação estava passando por uma exotermia branda e a pressão do reator estava na faixa entre 286 kPa e 322 kPa (entre 40 e 45 psig). O refrigerante foi aplicado à camisa do reator, conforme necessário, para controlar a temperatura da batelada em $130\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A massa da reação no início era viscosa com uma aparência de amarelo a laranja. Ela ficou então com uma aparência vermelho-alaranjada no decorrer da reação, descolorindo para um líquido de escoamento livre de cor bege no final da reação.

Aproximadamente uma hora depois da adição do peróxido de hidrogênio, a batelada é amostrada e analisada, usando HPLC, para completar a reação. O reator é então resfriado até $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob agitação mínima para evitar a formação de uma emulsão.

Depois que as fases da mistura se separam, a camada orgânica superior contém poliol/ácido acético e a fase aquosa inferior contém água/ácido acético/poliol/ácido graxo e peroxigênio. A camada orgânica tem a aparência de uma emulsão e é viscosa a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, mas muito fluida a $70\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$. A camada aquosa é virtualmente incolor, transparente e não-viscosa. A interface é distinta e com uma borda esfarrapada.

Depois de aproximadamente 120 min, as fases são separadas e a camada aquosa é transferida para um tanque de retenção e amostrada para análise. Há duas opções para manusear a fase aquosa. Há três componentes de interesse, a saber, água, ácido acético e peroxigênio. Estas

informações são utilizadas para ajustar a carga desses três componentes para a próxima batelada, caso a corrente esteja sendo reciclada. Os restantes 15 a 20% desta corrente são transferidos para o tanque de alimentação da coluna de destilação fracionada, para recuperar o ácido acético.

5 A camada orgânica, que contém o polioliol, é transferida para o vaso de separação a vácuo para purificação. O polioliol é carregado em um vaso de separação e a unidade é enchida até cerca de 85 a 90% em peso da sua capacidade. O vaso era equipado com um condensador e coletor de destilados, e aplicou-se refrigerante ao condensador. Aproximadamente 60
10 mm de Hg de vácuo foram aplicados ao vaso por intermédio do condensador. O vaso foi aquecido até 140 °C e mantido nesta temperatura até que cessasse o fluxo de destilado.

Uma purga de nitrogênio de 20.000 cm³/h/kg (32 ft³/h/100 lb) de produto foi aplicada ao vaso de separação, mantendo boa agitação. A batelada foi aquecida até 230 °C, e a cerca de 170 °C um vapor branco foi observado saindo da superfície do líquido. Este material era ácido graxo. Uma amostra foi retirada para análise de ácidos graxos a cada hora depois que a temperatura da batelada atingiu 200 °C. Quando o índice de acidez caiu abaixo de 0,5 mg de KOH/g, a etapa de purificação foi terminada.

20 O produto puro tem um índice de acidez menor do que 0,5 mg de KOH/g, não continha qualquer quantidade de peróxido, tinha menos do que 0,01% em peso de água, e menos do que 0,01% em peso de ácido acético.

Há três correntes de descarga de interesse a partir deste processo, a saber, a fase aquosa da reação, o destilado da primeira destilação e o destilado da segunda etapa de destilação. A camada aquosa da reação e o destilado da primeira etapa de destilação foram reciclados. O destilado coletado da primeira etapa de destilação foi recuperado por purificação por destilação fracionada. Este processo é essencialmente igual ao do Exemplo
25
30 8.

Exemplo 10 - Teste de Odor

Este exemplo foi conduzido para testar o odor dos polióis produ-

zidos pelo processo enunciado no Exemplo 1. Os polióis testados tinham uma funcionalidade de 2,0, 3,0 e 4,0.

O poliol A é um poliol baseado em óleo de soja, contendo hidroxilas secundárias, e com funcionalidade 2,0. O produto tem excelente limpidez visual. O poliol B é um poliol baseado em óleo de soja, contendo hidroxilas secundárias, e com funcionalidade nominal 3,0. Este produto tem uma aparência visualmente límpida. O poliol C é um poliol baseado em óleo de soja, contendo hidroxilas secundárias, e com uma funcionalidade nominal 4,0. Este produto é visualmente límpido.

Os polióis supramencionados foram comparados com os polióis que se seguem. Arcol® LG-168, um triol poliéter baseado em petróleo, fabricado pela adição de óxido de propileno a um composto iniciador baseado em glicerina. O material está disponível na Bayer Material Science Corporation, e tem propriedades típicas de peso molecular 1.000, cor branco-água, limpidez visual, odor característico de poliol poliéter, hidroxilas secundárias terminais e um índice de hidroxila na faixa entre 158 a 178 mg de KOH/g. Soyol® R3-170E é um produto baseado em óleo de soja, desenhado para uso em uma ampla série de aplicações de poliuretanos. O material está disponível na Urethane Soy Systemas Company. As propriedades relatadas são: uma funcionalidade de 3, um índice de hidroxila na faixa entre 160 e 180 mg de KOH/g, um índice de acidez na faixa entre 0,5 e 2,5 mg de KOH/g e uma viscosidade a 25 °C na faixa entre 1.000 e 1.500 mPa.s. O produto tem uma cor amarela, é opaco à luz visível e revela um odor sugestivo de óleo de soja bruto. SoyOyl® GC5N é um produto baseado em óleo de soja para aplicações em espumas semiflexíveis e rígidas, da Urethane Soy Systemas Company. As propriedades típicas relatadas incluem uma funcionalidade de 3, um índice de hidroxila de 275 mg de KOH/g, e uma viscosidade a 25 °C de 2.700 mPa.s. O produto contém níveis significativos de glicerina e sacarose adicionados. O produto tem cor âmbar, carece de limpidez visual e revela um odor sugestivo de óleo de soja bruto. SouOyl® P38N é um produto baseado em óleo de soja para aplicações em poliuretanos flexíveis, disponível na Urethane Soy Systemas Company. As propriedades típicas

incluem uma funcionalidade de 2, um índice de hidroxila de 53 mg de KOH/g e uma viscosidade a 25 °C de 2.800 mPa.s. O produto tem uma cor âmbar, é visualmente límpido e revela um forte odor sugestivo de óleo de soja bruto.

O protocolo para testar o odor inerente de um poliol baseou-se em uma combinação dos procedimentos de teste SAE J1351 e General Motors GME 60276. Foram usadas as condições experimentais do procedimento SAE e a escala de graduação do procedimento GME. O teste envolveu disponibilizar 10 gramas de cada poliol-candidato, cada um pesado dentro de uma lata metálica nova, limpa e seca de 0,95 L (57,75 in³). As tampas foram colocadas na posição, mas não vedadas firmemente e as latas foram colocadas em uma estufa a 65 °C com circulação de ar por uma hora. Uma lata vazia foi incluída como um controle.

Após a remoção da estufa, cada lata foi avaliada quanto ao odor por um painel de 3 pessoas treinadas e experimentadas. Para permitir maior discriminação entre as amostras, a escala de pontuação normal de 1 a 5 do teste J1351 foi substituída pela seguinte escala de pontuações do teste, baseado em GME.

Percepção do Odor	Pontuação
Inodora	10
Quase perceptível	9
Perceptível	8
Ligeira	7
Tolerável	6
No limite do tolerável	5
Objetável	4
Irritante	3
Muito irritante	2
Intolerável	1

Resultados:

Amostra	Número do Avaliador	Pontuação da Amostra	Pontuação Média
Lata vazia	1	10	10
	2	10	
	3	10	
Arcol LG-168	1	8	8
	2	8	
	3	7	
Poliol A	1	7	7
	2	7	
	3	7	
Poliol B	1	8	8
	2	7	
	3	8	
Poliol C	1	7	7
	2	8	
	3	7	
Soyol R3-170-E	1	5	6
	2	6	
	3	7	
Soyoyl GC5N	1	7	6
	2	6	
	3	6	
Soyoyl P38N	1	3	4
	2	3	
	3	6	

Os dados na tabela logo acima indicam que as amostras dos polióis líquidos desta invenção tinham um ligeiro odor ou um odor melhor na escala de pontuação GMR. Duas das amostras, o poliol Arcol LG-168 baseado em petróleo e o poliol B de soja da invenção receberam uma pontuação de 8, indicando que o painel foi capaz de notar um odor porém não houve qualquer comentário adicional sobre ele. Os polióis de soja, A e C, da invenção receberam a pontuação seguinte mais alta de 7, indicando que um odor era perceptível mas não objetável para qualquer um dos avaliadores.

Exemplo 11 - Estabilidade sob Congelamento/Descongelo

O protocolo para testar a estabilidade sob congelamento/descongelamento de um poliol começa colocando 80 gramas de um poliol puro dentro de um frasco de vidro transparente de 120 mL com boca larga. A tampa é apertada firmemente e o frasco de vidro é colocado em um congelador a 0 °C por 4 h. Depois do período de congelamento, a amostra é removida do congelador e deixada aquecer até a temperatura ambiente do laboratório (cerca de 24 °C) de um dia para o outro. Na manhã seguinte, a amostra é inspecionada visualmente para verificar a presença de partículas precipitadas, partículas em suspensão, partículas flutuantes ou uma turbidez visível de qualquer tipo. A notação "% de T" refere-se à transmissão percentual de luz visível através da amostra. O processo é então repetido por 5 ciclos de congelamento e descongelamento separados. Os resultados do teste de estabilidade sob congelamento/descongelamento estão apresentados na tabela que se segue.

Tabela

Resultados do Teste de Congelamento/Descongelo

Amostra	Aparência Inicial	Número de Ciclos de Congelamento/Descongelo				
		1	2	3	4	5
Acol LG-168	Branco-água	Nenhuma mudança	✓	✓	✓	✓
	Visualmente Limpida (100% de T)	Nenhuma mudança	✓	✓	✓	✓
	Nenhum Sólido Visível	Nenhuma mudança	✓	✓	✓	✓
Poliol do Exemplo 1	Cor Âmbar-clara	Nenhuma mudança	✓	✓	✓	✓
	Visualmente Limpida (100% de T)	Nenhuma mudança	✓	✓	✓	✓
	Nenhum Sólido Visível	Nenhuma mudança	✓	✓	✓	✓
Poliol do Exemplo 2	Cor Âmbar-clara	Nenhuma mudança	✓	✓	✓	✓
	Visualmente Limpida (100% de T)	Nenhuma mudança	✓	✓	✓	✓
	Nenhum Sólido Visível	Nenhuma mudança	✓	✓	✓	✓

Amostra	Aparência Inicial	Número de Ciclos de Congelamento/Descongelo				
		1	2	3	4	5
Poliol do Exemplo 3	Cor Âmbar-clara	Nenhuma mudança	✓	✓	✓	✓
	Visualmente Límpida (100% de T)	Nenhuma mudança	✓	✓	✓	✓
	Nenhum Sólido Visível	Nenhuma mudança	✓	✓	✓	✓
SoyOyl R3-170-E	Cor Amarela	Nenhuma mudança	✓	✓	✓	✓
	Opaca (0% de T)	Nenhuma degradação adicional			✓	✓
	Sólidos em Suspensão Visíveis	Nenhuma degradação adicional			✓	✓
SoyOyl GC5N	Cor Âmbar	Nenhuma mudança	✓	✓	✓	✓
	Opaca (0% de T)	Nenhuma degradação adicional			✓	✓
	Sólidos em Suspensão Visíveis	Nenhuma degradação adicional			✓	✓
SoyOyl P38N	Cor Âmbar	Nenhuma mudança	✓	✓	✓	✓
	Visualmente Límpida (100% de T)	98% T	96% T	95% T	92% T	90% T
	Nenhum Sólido Visível	Apenas visível -- → Facilmente visível - → Conspícuo				

A amostra de Arcol LG-168 na tabela acima ilustra como um polioli tradicional baseado em petróleo pode sofrer vários ciclos de congelamento/descongelamento sem qualquer mudança óbvia na aparência do produto.

- 5 As próximas três amostras demonstram que três dos polióis da invenção sofrem múltiplos ciclos de congelamento/descongelamento sem prejudicar a qualidade dos polióis. As próximas duas amostras são polióis baseados em soja das técnicas anteriores que na sua forma original são opacos à luz visível e já cheios de sólidos em suspensão. Submetendo estes dois produtos a
- 10 inúmeros ciclos de congelamento/descongelamento não provoca evidência de degradação adicional.

- 15 O SoyOyl P38N é um polioli das técnicas anteriores, que começa com características de limpidez visual e nenhuma evidência de sólidos visíveis. Com cada ciclo sucessivo de congelamento/descongelamento, este material muda em limpidez visual devido à formação de uma concentração crescente de partículas visíveis.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar um óleo vegetal hidróxi-funcional apresentando um índice de acidez de 1,0 mg KOH/g ou menos, que compreende colocar um óleo vegetal bruto em contato com peróxido de hidrogênio e um ácido orgânico apresentando de 1 a 3 átomos de carbono, na presença de água, por um período de tempo entre 1 a 24 horas, uma temperatura e uma pressão para formar grupos hidroxila a partir de porções insaturadas no óleo vegetal, e, depois disso, separar quaisquer voláteis do óleo vegetal hidróxi-funcional,

o referido processo sendo caracterizado pelo fato de que a dita etapa de separação é seguida pelo aquecimento do produto a uma temperatura de 175°C a 250°C, sob vácuo.

2. Processo para preparar um óleo vegetal hidróxi-funcional, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o óleo vegetal é selecionado no grupo que consiste em óleo de milho, óleo de palma, óleo de soja, óleo de algodão, óleo de amendoim, óleo de colza, óleo de açafrão, óleo de canola, óleo de oliva, óleo de farelo de arroz, e óleo de girassol.

3. Processo para preparar um óleo vegetal hidróxi-funcional, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o óleo vegetal bruto é colocado em contato com uma combinação de peróxido e ácido orgânico, essencialmente de forma simultânea.

4. Processo para preparar um óleo vegetal hidróxi-funcional, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o óleo vegetal bruto é colocado em contato com o ácido orgânico em primeiro lugar, e depois colocado em contato com o peróxido.

5. Processo para preparar um óleo vegetal hidróxi-funcional, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o óleo vegetal bruto é colocado em contato com o peróxido em primeiro lugar, e depois colocado em contato com o ácido orgânico.

6. Processo para preparar um óleo vegetal hidróxi-funcional, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a temperatura varia na faixa entre 50°C e 135°C.

7. Processo para preparar um óleo vegetal hidróxi-funcional, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a razão molar utilizada de ácido orgânico para óleo vegetal bruto é de 1:0,45 a 1:2,0.

5 8. Processo para preparar um óleo vegetal hidróxi-funcional, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ácido orgânico usado é uma mistura de dois ácidos orgânicos.

9. Processo para preparar um óleo vegetal hidróxi-funcional, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a quantidade usada de peróxido de hidrogênio fica na faixa entre 0,1 e 6,0 equivalentes, com base na quantidade de insaturação no óleo vegetal bruto.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o produto é submetido adicionalmente a uma temperatura entre 175°C e 260°C, sob uma purga de nitrogênio de pelo menos 625 cm³/h/kg
15 (1 ft³/h/100 Lb) de produto.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a temperatura e a purga de nitrogênio são continuadas até que o produto apresente um teste de índice de acidez de 0,5 ou menos.

12. Processo para preparar um óleo vegetal hidróxi-funcional, caracterizado pelo fato de que compreende:

(A) disponibilizar um reator de pressão que é capaz de ser vedado;

(B) adicionar óleo vegetal bruto a ácido acético, no reator de pressão, para formar uma fase orgânica e uma fase aquosa;

25 (C) vedar o reator e aquecer de 85 a 120°C sob agitação;

(D) dosar uma mistura de peróxido de hidrogênio/água a 35/70% peso/peso para dentro da mistura quente de (C);

(E) aquecer a mistura reativa na faixa de 85 a 120°C sob uma pressão de 127 a 322 MPa (12 a 45 psig) por 1,5 a 3 horas, e depois resfriar a mistura de 50°C a 90°C sem agitação;

30

(F) remover a fase aquosa do reator de pressão;

(G) separar a maior parte do ácido acético, a fase aquosa e ou-

tros materiais de baixo ponto de ebulição a pelo menos 90 a 150°C e 5 a 60 mm Hg;

(H) aplicar uma pressão negativa de 8 a 12 mm Hg, sob uma purga de nitrogênio, e aquecer os materiais até pelo menos 220 a 260°C até
5 que a mistura da reação apresente um teste de índice de acidez de 1,0 mg de KOH/g ou menos.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o óleo vegetal hidroxilado é envelhecido e estocado sob uma atmosfera inerte.

10 14. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o óleo vegetal hidroxilado é filtrado para remover partículas que apresentam um tamanho de partícula superior a 100 microns.

15 15. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o produto é purificado por evaporação rotativa de película, destilação de curto percurso, extração em coluna recheada, neutralização ou destilação ou uma combinação destes métodos.

20 16. Processo para preparar um óleo vegetal hidróxi-funcional apresentando um índice de acidez de 1,0 mg KOH/g ou menos, caracterizado pelo fato de que compreende a separação de quaisquer produtos voláteis a partir de um poliol bruto para obter um produto semi-puro, seguido de aquecimento do produto semi-puro a uma temperatura de 175°C a 250°C sob vácuo para produzir um óleo vegetal hidróxi-funcional com um índice de acidez de 1,0 mg de KOH/g ou menos.

25 17. Processo para preparar um óleo vegetal hidróxi-funcional, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o poliol bruto é derivado do contato de um óleo vegetal bruto com peróxido de hidrogênio e um ácido orgânico, na presença de água, durante um período de tempo entre 1 e 24 horas, a uma temperatura e a uma pressão, para formar grupos hidroxila a partir de porções insaturadas no óleo vegetal, sendo que o ácido orgânico apresenta de 1 a 3 átomos de carbono.
30

18. Processo, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o produto é adicionalmente submetido a uma purga de ni-

trogênio.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o produto é purificado por evaporação rotativa de película, destilação de curto percurso, extração em coluna recheada, neutralização ou
5 destilação ou uma combinação destes métodos.

20. Processo para preparar um óleo vegetal hidróxi-funcional apresentando um índice de acidez de 1,0 mg KOH/g ou menos, caracterizado pelo fato de que compreende colocar um óleo vegetal epoxidado contendo triglicerídeos em contato com um ácido orgânico apresentando de 1 a 3
10 átomos de carbono, por um período de tempo entre 1 a 24 horas, a uma temperatura, e a uma pressão para formar grupos hidroxila a partir dos anéis epóxido localizados ao longo das porções de ácido graxo dos triglicerídeos, com isso formando um produto de poliol bruto, e, em seguida, separar quaisquer produtos voláteis a partir do poliol bruto para formar um produto
15 semi-puro, seguido por reação e purificação adicionais do produto semi-puro sob vácuo para produzir um óleo vegetal hidróxi-funcional apresentando um índice de acidez de 1,0 mg KOH/g ou menos.

21. Processo, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que o produto é submetido a uma temperatura entre 175°C e
20 250°C, sob purga de nitrogênio.

22. Processo, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que o produto semi-puro é purificado por evaporação rotativa de película, destilação de curto percurso, extração em coluna recheada, neutralização ou destilação, ou uma combinação destes métodos.

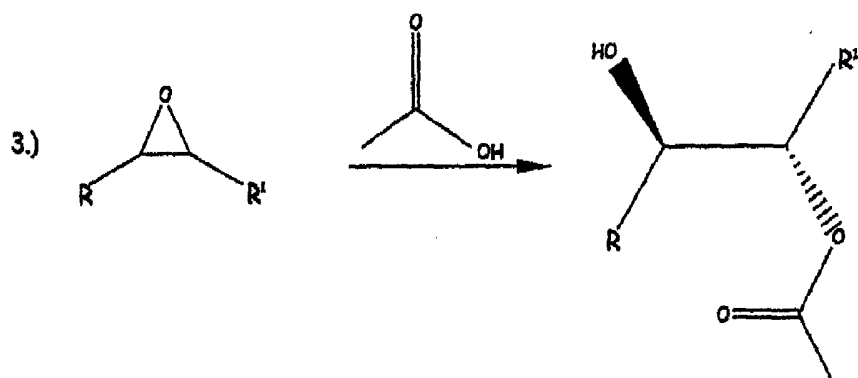
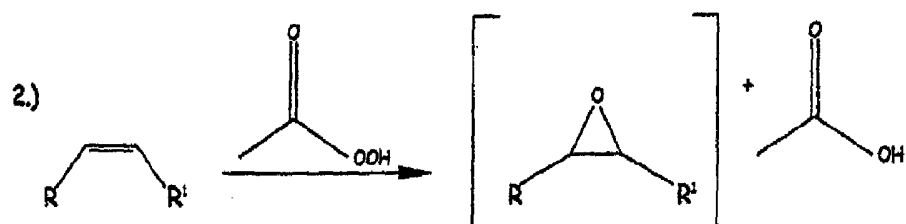
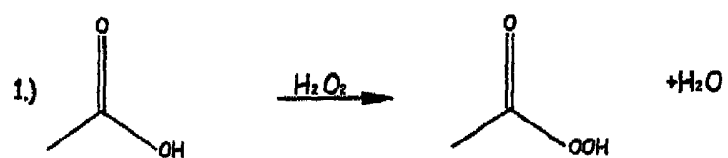


FIG 1

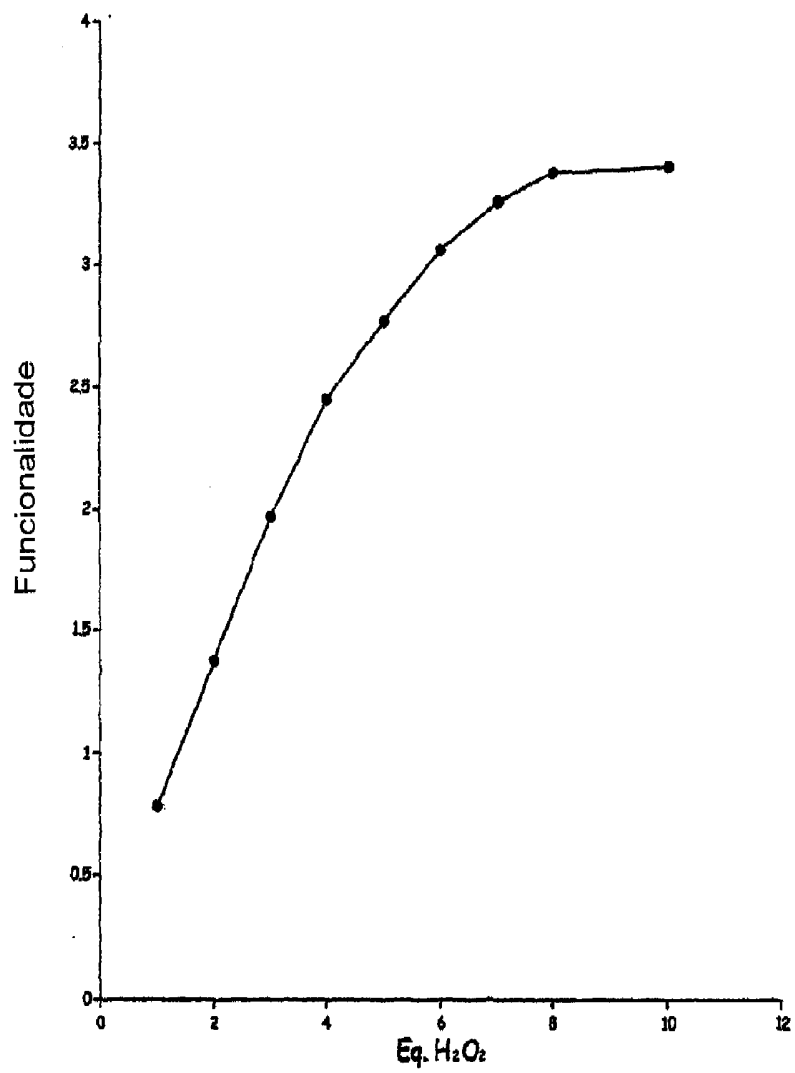
Funcionalidade versus equivalentes de H_2O_2 

FIG 2

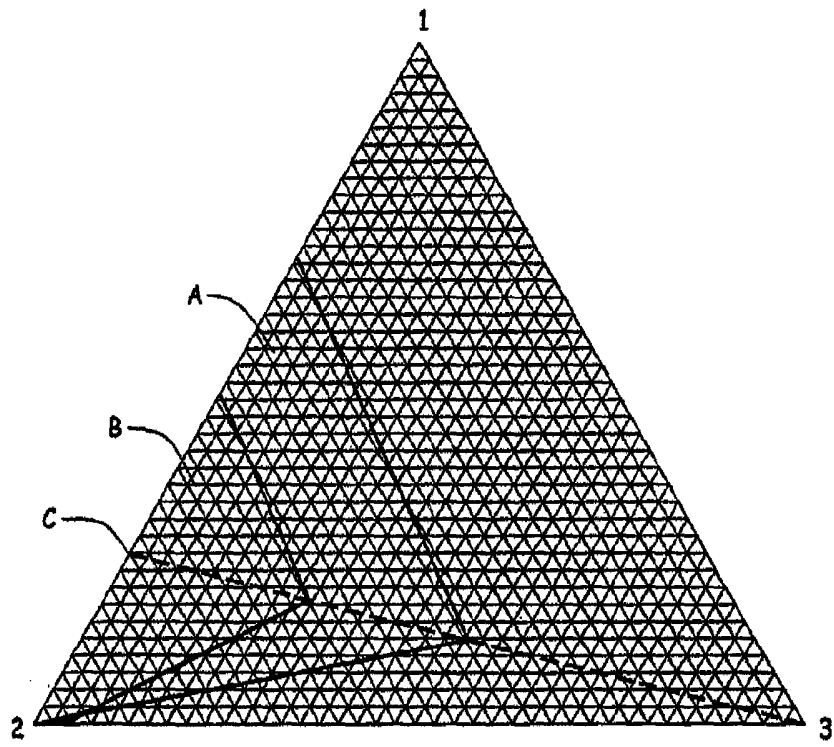


FIG 3

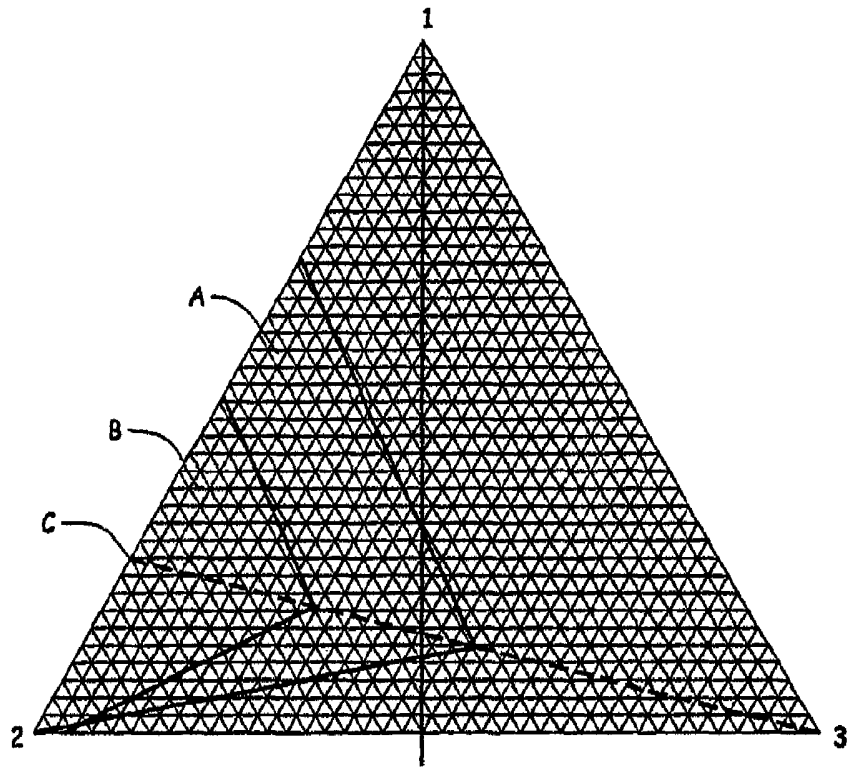


FIG 4

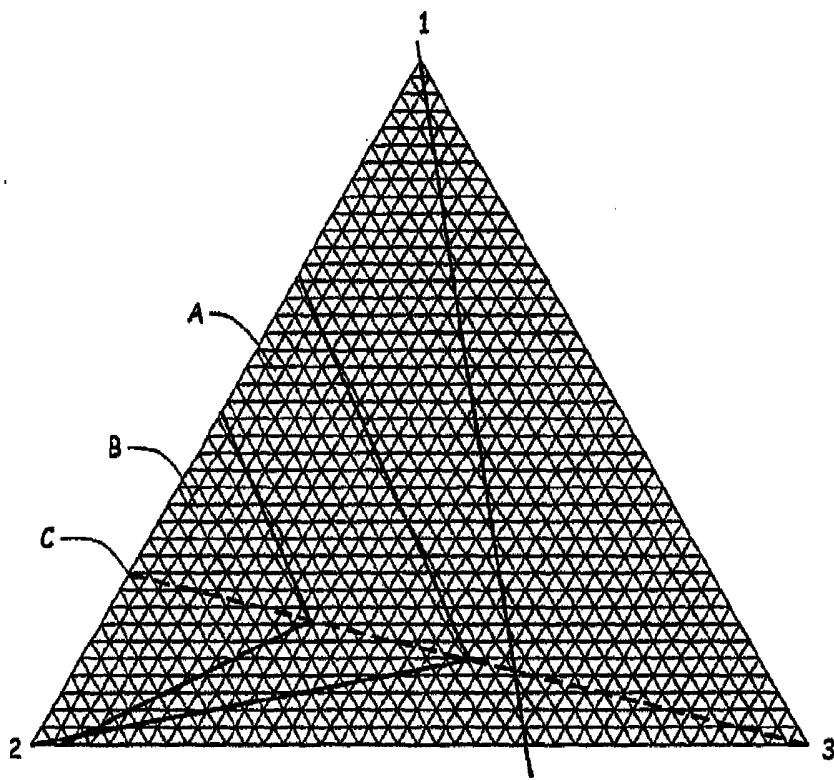


FIG 5

RESUMO

Patente de Invenção: "PROCESSOS PARA PREPARAR ÓLEOS VEGETAIS HIDRÓXI-FUNCIONAIS E ÓLEOS VEGETAIS HIDRÓXI-FUNCIONAIS ASSIM OBTIDOS".

- 5 A presente invenção refere-se a processos preparatórios simples e econômicos para produzir materiais com funcionalidade hidroxila, puros, que são derivados convertendo os grupos alqueno das moléculas, encontrados em óleos vegetais, em grupos hidroxila.