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

(11) PI 0923797-6 B1

(22) Data do Depósito: 31/12/2009

(45) Data de Concessão: 14/02/2018

(54) Título: MÉTODO PARA PRODUZIR UM ÉSTER.

(51) Int.Cl.: C07C 67/03; C07C 67/333; C11C 3/00; C11C 3/02

(30) Prioridade Unionista: 31/12/2008 US 61/141879

(73) Titular(es): BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE

(72) Inventor(es): DANIEL B. GARBARK; HERMAN PAUL BENECKE

"MÉTODO PARA PRODUZIR UM ÉSTER"

Este pedido diz respeito ao Pedido U. S. Série N° 11/912,546, depositado em 25 de outubro de 2007, que é uma entrada de estágio nacional do US 2006/016022, depositado em 26 de abril de 2006, intitulado Métodos para a Produção de Polióis a partir de óleos e seu Uso na Produção de Poliésteres e Poliuretanos; Pedido Condicional U. S. Série N° 61/141,694, depositado na mesma data junto com este, intitulado Pré-Esterificação de polióis Primários para melhorar a Solubilidade em Solventes Usados no Processo de Poliol (Certificado do Representante N° BAT 0142 MA); Pedido condicional U. S. Série N° 61/141,882, depositado na mesma data junto com este, intitulado Uso de Ácidos Graxos como Material de Alimentação no Processo de Poliol (Certificado do Representante N° BAT 0143 MA) e Pedido Condicional U. S. Série N° 61/141,865, depositado na mesma data junto com este, intitulado Preparação com Menos Solvente de Polióis pela Ozonólise (Certificado do Representante N° BAT 0144 MA) cada um dos quais é incorporado neste por referência.

A invenção fornece métodos para converter óleos vegetais e/ou animais (por exemplo, óleo de soja) para álcoois altamente funcionalizados em rendimentos essencialmente quantitativos por um processo de ozonólise. Os álcoois funcionalizados são úteis para a reação adicional para a produção de poliésteres e poliuretanos. A invenção fornece um processo que é capaz de utilizar recursos renováveis, tais como óleos e gorduras derivados de plantas e animais.

Os polióis são muito úteis para a produção e revestimentos com base em poliuretano e espumas, bem como aplicações de poliéster. O óleo de soja, que é composto primariamente de ácidos graxos insaturados, é um precursor potencial para a produção de polióis pela adição da funcionalidade de hidroxila à suas numerosas ligações duplas. É desejável que esta funcionalidade de hidroxila seja primária, em vez de secundária para

atingir a reatividade de poliol intensificada na preparação de poliuretanos e poliésteres de isocianatos e ácidos carboxílicos, anidridos, cloretos ácidos ou ésteres, respectivamente. Uma desvantagem do óleo de soja que necessita uma solução viável é o fato que cerca de 16 por cento de seus ácidos graxos sejam saturados e desta maneira não facilmente responsáveis pela hidroxilação.

Um tipo de modificação de óleo de soja descrito na literatura usa hidroformilação para a adição de hidrogênio e grupos formila através de suas ligações duplas, seguido pela redução destes grupos formila a grupos hidroximetila. Visto que este método produz grupos hidroxila primários, as desvantagens incluem o fato que os catalisadores de metal de transição caros são necessários em ambas as etapas e apenas um grupo hidroxila é introduzido por ligação dupla original. A monoidroxilação de óleo de soja por epoxidação seguido pela hidrogenação ou hidratação de ligação dupla direta (tipicamente acompanhado por hidrólise de triglicerídeo indesejada) resulta na geração de um grupo hidroxila secundário por ligação dupla original. A adição de dois grupos hidroxila através das ligações duplas de óleo de soja (diidroxilação) requer a catálise de metal de transição ou o uso estequiométrico de reagentes caros, tais como permanganato enquanto gera grupos hidroxila secundários em vez de primários.

A literatura divulga a ozonólise de temperatura baixa de alquenos com álcoois simples e catalisador de trifluoreto de boro seguido pelo refluxo para a produção de ésteres. Ver J. Neumeister, et al., Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 17, p. 939, (1978) and J.L. Sebedio, et al., Chemistry and Physics of Lipids, Vol. 35, p. 21 (1984). Um mecanismo provável para a ozonólise de temperatura baixa debatida acima é mostrada na Figura 1. Mostramos que uma molozonida é gerada em temperaturas relativamente baixas na presença de um álcool e um ácido de Bronsted ou Lewis e que o aldeído pode ser capturado pela conversão a este acetal e o óxido de carbonila

pode ser capturado pela conversão a um alcóxi hidroperóxido. Na presença de ozônio, o aldeído cetal é convertido ao hidrotrióxido correspondente em temperaturas relativamente baixas. Se a temperatura de reação for então elevada à temperatura de refluxo geral, os fragmentos de hidrotrióxido para a formação de um éster pela perda de oxigênio e um equivalente de álcool original. Em temperaturas elevadas e na presença de um ácido, tal como trifluoreto de boro, o alcóxido hidroperóxido eliminará água também para a formação de um éster em rendimentos essencialmente quantitativos. Este processo total converte cada carbono olefínico ao carbonil carbono de um grupo éster de modo que dois grupos éster sejam produzidos a partir de cada ligação dupla.

Um método para produzir um éster de poliol é descrito. O método inclui clivar oxidativamente um ácido graxo insaturado derivado de um óleo biofundamentado de modo que substancialmente todas as ligações duplas de são convertidas a grupos de ácido carboxílico e esterificação do ácido carboxílico com um poliol primário para formar um poliol secundário ou com um monoálcool para formar um éster alquílico de ácido carboxílico. O poliol secundário ou éster alquílico de ácido carboxílico pode ser opcionalmente amidificado ou transesterificado.

A Figura 1 é uma descrição esquemática das reações envolvidas na ozonólise de dois estágios de uma ligação dupla generalizada na presença de um álcool e do catalisador trifluoreto de boro.

A Figura 2 é uma descrição esquemática, as reações envolvidas na ozonólise de dois estágios de uma ligação dupla generalizada na presença de um poliol e do catalisador trifluoreto de boro.

A Figura 3 é uma descrição esquemática das etapas e dos produtos específicos envolvidos na conversão de uma molécula de óleo de soja idealizada pela ozonólize e transesterificação de triglicerídeo na presença de glicerina e trifluoreto de boro a um éster álcool com as proporções

relativas dos ácidos graxos individuais indicados. Os processos e os produtos primários de cada ácido graxo são mostrados.

A Figura 4 é uma descrição esquemática das etapas envolvidas na conversão de uma molécula de soja idealizada pela ozonólise e transesterificação de triglicerídeo na presença de metanol e trifluoreto de boro aos ésteres metílicos clivados como intermediários. Os processos primários e os intermediários de cada ácido graxo são indicados.

A Figura 5 é uma descrição esquemática dos processos de amidificação e produtos que começam com os ésteres metílicos clivados intermediários (após a ozonólise e a transesterificação de triglicerídeo iniciais) e então reação com dietanolamina para a produção do produto de amida álcool final.

A Figura 6 é um diagrama de fluxo esquemático que mostra um método para a preparação de éster álcoois de óleo vegetal pela preparação inicial de ésteres alquílicos seguido pela transesterificação com glicerina ou qualquer poliol.

A Figura 7 é uma descrição esquemática da amidação de ácidos graxos de triglicerídeo na cadeia principal de triglicerídeo para a geração dos amida álcoois de ácido graxo.

A Figura 8 é uma descrição esquemática da transesterifcação dos ácidos graxos na cadeia principal de triglicerídeo para a geração de éster álcoois de ácido graxo.

A Figura 9 mostra os componentes azeláicos (C_9) principais em éster polióis de óleo de soja e polióis mistos.

A Figure 10 mostra exemplos de vários amida polióis azeláicos e amida polióis híbridos que podem ser feitos usando-se os métodos da presente invenção.

A Figura 11 mostra exemplos de vários ésteres de soja híbridos e amida polióis que podem ser feitos usando-se os métodos da

presente invenção.

A Fig. 12 é um esquema que descreve os ácidos de oxidação formados pela clivagem oxidativa de vários ácidos graxos.

A Fig. 13 é um esquema que descreve as etapas e os produtos específicos envolvidos na conversão de componentes de ácido de soja pela clivagem oxidativa para formar ácidos de oxidação seguido por esterificação na presença de glicerina em razões de hidroxila/carboxila relativamente altas.

A Fig. 14 é um esquema que descreve as etapas e os produtos específicos formados a partir da esterificação de ácidos de oxidação derivados de ácido graxo com glicerina sob razões de hidroxila/carbonila relativamente baixas que apresentam cobertura com ácidos monofuncionais e reticulação que envolve glicerina.

As Figs. 15A-B são esquemas que descrevem a clivagem oxidativa de ácidos graxos para formar ácidos de oxidação seguido por esterificação com metanol seguido por transesterificação com glicerina sob razões de glicerina/carboxila relativamente altas e baixas.

A Fig. 16 é um esquema que mostra a clivagem oxidativa de ésteres metílicos de ácido graxo seguido por esterificação com metanol e transesterificação com glicerina sob razões de hidroxila/carboxila altas e baixas.

A Fig. 17 é um esquema que descreve a clivagem oxidativa de componentes de ácido graxo típicos para formar ácidos de oxidação seguido por esterificação com metanol seguido por amidificação com dietanolamina.

A Fig. 18 é um esquema que descreve a amidificação inicial de óleo de soja ou ácidos graxos com dietanolamina, seguido por clivagem oxidativa e esterificação com glicerina sob razões de hidroxila/carboxila.

Amplamente, os métodos para a ozonólise e transesterificação de óleos biofundamentado, derivados de óleo ou óleos modificados para a geração de ésteres altamente funcionalizados, éster álcoois, amidas e amida

álcoois são descritos. Por óleos biofundamentados, entendemos óleos vegetais ou gorduras animais tendo pelo menos uma cadeia principal de triglicerídeo, em que pelo menos um ácido graxo tem pelo menos uma ligação dupla. Pelos derivados de óleo biofundamentado, entendemos derivados de óleos biofundamentado, tais como óleo de soja hidroformilado, óleo de soja epoxidado hidrogenado e outros em que a derivatização de ácido graxo ocorre junto com a cadeia principal de ácido graxo. Por óleos modificados biofundamentado entendemos óleos biofundamentado que foram modificados pela transesterificação ou amidificação dos ácidos graxos na cadeia principal de triglicerídeo.

Um método amplo para produzir um éster inclui a reação de um óleo biofundamentado, derivado de óleo, ou óleo modificado com ozônio e álcool em uma temperatura entre cerca de -80° C e cerca de 80° C para produzir produtos intermediários e submeter os produtos intermediários ao refluxo ou ainda reagir em temperatura menor que a de refluxo; em que os ésteres são produzidos a partir de produtos intermediários em locais de ligação duplos e, substancialmente todos os ácidos graxos são transesterificados aos ésteres nos locais de glicerídeo. Os ésteres podem ser opcionalmente amidificados, se desejado.

Um outro método amplo para a produção de amidas inclui amidificar um óleo biofundamentado ou derivado de óleo de modo que substancialmente todos os ácidos graxos sejam amidificados nos locais de glicerídeo; reagir o óleo biofundamentado amidificado ou derivado de óleo com ozônio e álcool em uma temperatura entre cerca de -80° C e cerca de 80° C para produzir produtos intermediários; submeter os produtos intermediários ao refluxo ou ainda reagir em temperatura menor que a de refluxo, em que os ésteres são produzidos a partir de produtos intermediários em locais de ligação duplos para produzir um éster/amida híbrido.

A ozonólise de olefinas é tipicamente realizada em

temperaturas moderadas a elevadas, por meio do qual a molozonida inicialmente formada reajusta-se à ozonida que é então substituída por uma variedade de produtos. Embora não se deseje estar ligado por teoria, é presentemente acreditado que o mecanismo desta redisposição envolve a dissociação em um aldeído e um óxido de carbonila instável que recombina-se para formar a ozonida. A divulgação neste fornece a ozonólise de temperatura baixa de ácidos graxos que produzem um produto de éster álcool sem qualquer ozonida ou substancialmente nenhuma ozonida como mostrado na Figura 2. Foi descoberto que se um poliol primário tal como glicerina for usado neste processo que principalmente um grupo será usado para a geração da funcionalidade de e os grupos de álcool remanescentes permanecerão pendentes na geração de éster glicerídeos. Por "poliol primário" entendemos um poliol tendo dois ou mais grupos hidroxila que podem ser usados como um reagente em vários processos. Por exemplo, o poliol primário pode ser usado como um reagente em um processo de ozonólise que usa pelo menos um de seus grupos hidroxila na formação de ligações de éster a componentes de ácido graxo na geração do poliol secundário ou como um reagente em um processo de esterificação de um ácido de oxidação.

Um método básico envolve a ozonólise combinada e a transesterificação de um óleo biofundamentado, derivado de óleo ou óleo modificado para a produção de ésteres. Como mostrado na Figura 1, se um monoálcool for usado, o processo produzirá um éster. Como mostrado na Figura 2, se um poliol for usado, um éster álcool será fabricado.

O processo tipicamente inclui o uso de um catalisador de ozonólise. O catalisador de ozonólise é, em geral, um ácido de Lewis ou um ácido de Bronsted. Os catalisadores adequados incluem, mas não limitam-se a, trifluoreto de boro, tricloreto de boro, tribrometo de boro, haletos de estanho (tais como cloretos de estanho), haletos de alumínio (tais como cloretos de alumínio), zeólitos (ácido sólido), peneiras moleculares (ácido

sólido), ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido acético e ácido hidroálico (tal como ácido clorídrico). O catalisador de ozonólise pode ser um catalisador ácido ligado por resina, tal como ácido propilsulfônico SiliaBond ou Amberlite® IR-120 (resinas macrorreticulares ou gellulares ou sílica covalentemente ligada aos grupos de ácido sulfônico ou ácido carboxílico). Uma vantagem de um ácido sólido ou catalisador ácido ligado por resina é que este pode ser removido a partir da mistura de reação por filtração simples.

O processo, em geral, acontece em uma temperatura em uma faixa de cerca de -80° C a cerca de 80° C, tipicamente cerca de 0° C e cerca de 40° C ou cerca de 10° C e cerca de 20° C.

O processo pode acontecer na presença de um solvente, se desejado. Os solventes adequados incluem, mas, não são limitados a, solventes de éster, solventes de cetona, solventes clorados, solventes de amida ou combinações destes. Os exemplos de solventes adequados incluem, mas não limitam-se a, acetato de etila, acetona, metil etil cetona, clorofórmio, cloreto de metileno e N-metilpirrolidinona.

Quando o álcool é um poliol primário, um éster álcool é produzido. Os polióis adequados incluem, mas não limitam-se a, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol ou propileno glicol, alditóis, tais como sorbitol, aldoses tal como glicose, cetoses, tal como frutose, cetoses reduzidas e dissacarídeos tais como sacarose.

Quando o álcool é um monoálcool, o processo pode proceder muito lentamente para ser prático em um processo comercial e o tempo de reação estendido pode levar à oxidação indesejada do monoálcool por ozônio. Portanto, pode ser desejável introduzir um oxidante. Os oxidantes adequados incluem, mas não são limitados a peróxido de hidrogênio, Oxone® (peroximonossulfato de potássio), ácido de Caro ou combinações destes.

O uso de um óleo modificado, que foi transesterificado a ésteres ou amidificados aos locais de glicerídeo de ácido graxo antes de reagir

com o ozônio e com o álcool, permite a produção C9 híbrido ou azelato ésteres (o principal componente na mistura de reação) em que o éster em uma extremidade do azelato diéster é diferente do éster na outra extremidade ou produção de amida ésteres em que uma amida é posicionada em uma extremidade do azelato e um éster está na outra extremidade. A fim de produzir uma composição de éster híbrida, o álcool usado na ozonólise é diferente do álcool usado para transesterificar os ésteres nos locais de glicerídeo de ácido graxo.

Os ésteres produzidos pelo processo pode ser opcionalmente amidificado para formar amidas. Um método de amidificar os ésteres para formar amidas ocorre pela reação de um álcool de amida com os ésteres para formar as amidas. O processo de amidificação pode incluir o aquecimento da mistura de éster/álcool de amina, destilação da mistura de éster/álcool de amina e/ou refluxo da mistura de éster/álcool de amina, a fim de conduzir a reação até a finalização. Um catalisador de amidificação pode ser usado, embora não seja necessário, se o álcool de amina for etanolamina, devido a seus tempos de reação relativamente curtos ou se a reação for deixada proceder por períodos adequados de tempo. Os catalisadores adequados incluem, mas não limitam-se a, trifluoreto de boro, metóxido de sódio, iodeto de sódio, cianeto de sódio ou combinações destes.

Um outro método amplo para a produção de amidas inclui a amidificação de um óleo biofundamentado ou derivado de óleo de modo que substancialmente todos os ácidos graxos sejam amidificados nos locais de triglicerídeo, como mostrado na Figura 7. O óleo biofundamentado amidificado ou derivado de óleo é então reagido com ozônio e álcool para a produção de ésteres nos locais de ligação duplos. Este processo permite a produção de éster/amida híbridos.

O éster no éster/amida híbrido pode ser opcionalmente amidificado. Se um amina álcool for usado para o processo de amidificação

inicial daquele usado no segundo processo de amidificação, então C9 ou diamidas híbridas de ácido azeláico (o componente principal na mistura de reação) serão produzidos em que a funcionalidade de amida em uma extremidade da molécula é diferente da funcionalidade de na outra extremidade.

ÉSTER POLIÓIS

A seguinte seção debate os glicerídeos álcool altamente funcionalizados (ou polióis de glicerídeo) a partir do óleo de soja pela ozonólise na presença de glicerina e trifluoreto de boro como mostrado na Figura 3. A glicerina é um poliol primário candidato para a produção de éter poliol visto que este é projetado ser produzido em volume alto como um sub-produto na produção de soyato de metila (biodiesel). Outros polióis primários candidatos incluem, mas não limitam-se a, propileno glicol (um diol), trimetilolpropano (um triol) e pentaeritritol (um tetrazol), alditóis, tais como sorbitol e outras aldoses e cetoses, tais como glicose e frutose, cetoses reduzidas e dissacarídeos, tais como sacarose.

Amplamente, a ozonólise de óleo de soja é tipicamente realizada na presença de um catalisador, tais como quantidades catalíticas de trifluoreto de boro ou ácido sulfúrico (por exemplo, 0,01 a 0,25 equivalentes) e glicerina (por exemplo, 0,4 a 4 equivalentes de glicerina) (em comparação com o número de ligações duplas reativas mais locais de triglicerídeo) em cerca de -80° C e cerca de 80° C (preferivelmente cerca de 0° C e cerca de 40° C) em um solvente tais como aqueles divulgados neste.

É esperado que os agentes de desidratação, tais como peneiras moleculares e sulfato de magnésio estabilizem o produto de éster pela redução da hidrólise do éster do produto durante o estágio de refluxo com base em precedentes químicos.

A finalização da ozonólise foi indicada por uma solução de teste de iodeto de potássio/amido e a mistura de reação foi submetida ao

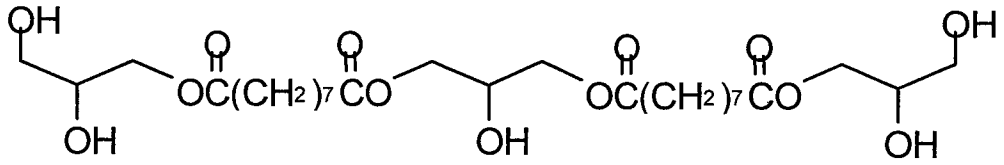
refluxo tipicamente uma hora ou mais no mesmo recipiente de reação. Trifluoreto de boro ou ácido sulfúrico foram removidos pelo tratamento com carbonato ou bicarbonato de sódio ou potássio e a solução de acetato de etila resultante foi lavada com água para a remoção de glicerina.

Um benefício de usar trifluoreto de boro ou ácido sulfúrico como o catalisador é que isto também funciona como um catalisador de transesterificação eficaz de modo que a glicerina também sofra reações de transesterificação no local de cadeia principal de triglicerídeo de ácido graxo original enquanto substitui parcial ou completamente a glicerina original do ácido graxo. Embora não se deseje estar ligado por teoria, acredita-se que este processo de transesterificação ocorra durante o estágio de refluxo seguindo a ozonólise de temperatura mais baixa. Outros ácidos de Lewis e Bronsted também podem funcionar como catalisadores de transesterificação (ver a lista em outra parte neste).

A espectroscopia de RMN e de IR de próton combinada confirmou que os processos e produtos primários que começam com uma molécula de óleo de soja idealizada que apresenta as proporções relativas de ácidos graxos individuais são principalmente 1-monoglicerídeos quando um excesso de poliol primário é usado como indicativo na Figura 3. Entretanto, alguns 2-monoglicerídeos e diglicerídeos também são produzidos. Se a funcionalidade de diglicerídeo for desejada no produto poliol, quantidades menores de poliol primário serão usadas. A Figura 3 ilustra reações típicas para uma molécula de óleo de soja idealizada. A Figura 3 também mostra que grupos de monoglicerídeo tornam-se ligados a cada átomo de carbono olefínico original e os grupos carboxílicos de ácido graxo originais também são transesterificados primariamente a grupos de monoglicerídeo para a geração de uma mistura de primariamente 1-monoglicerídeos, 2-monoglicerídeos e diglicerídeos. Desta maneira, não apenas os grupos de ácido graxo insaturados multiplicam-se derivados por glicerina, mas os ácidos

graxos saturados a 16 % também são convertidos primariamente a monoglicerídeos por transesterificação em seus locais de ácido carboxílico.

A glicerina (por exemplo, quatro equivalentes) foi usada a fim de produzir primariamente monoglicerídeos nos locais de ligação dupla e minimizar a formação de diglicerídeos e triglicerídeos pela reação adicional de grupos de álcool de produto pendente com os intermediários de ozonólise. Entretanto, os diglicerídeos tornar-se-ão mais prevalecentes nas concentrações de poliol primárias inferiores e diglicerídeos ainda podem funcionar como polióis visto que estes têm grupos hidroxila disponíveis. Uma estrutura típica para diglicerídeos é mostrada abaixo como a Fórmula I.



Isto segue visto que quanto mais alta a concentração de glicerina, maior a probabilidade que, visto que um grupo hidroxila de uma molécula de glicerina (preferivelmente grupos hidroxila primário) reage com o aldeído ou intermediários de óxido de carbonila, os grupos hidroxila remanescentes em que a molécula não estará envolvida neste tipo de reações.

1-Monoglicerídeos têm uma combinação 1:1 de grupos hidroxila primários e secundários para a preparação de poliuretanos e poliésteres. A combinação de grupos hidroxila primários mais reativos e grupos hidroxila secundários menos reativos podem levar à curas iniciais rápidas e formação de viscosidade inicial rápida seguido por uma cura final mais lenta. Entretanto, quando usa-se polióis de partida compreendidos, de maneira substancial, exclusivamente de grupos hidroxila primários, tais como trimetilolpropano ou pentaeritritol, substancialmente, os grupos hidroxila pendentes serão necessariamente primários em estado natural e estão em torno da reatividade inicial igual.

O peso teórico para a preparação de monoglicerídeos de óleo

de soja mostrado acima é de cerca de duas vezes o peso de partida do óleo de soja e os rendimentos observados estiveram próximos a este fator. Desta maneira, o custo de materiais para esta transformação está próximo à média do custo por libra (0,45 kg) de óleo de soja e glicerina.

Os álcoois de glicerídeo obtidos foram claros e incolores e tiveram viscosidades baixas a moderadamente. Quando o acetato de etila é usado como o solvente, os valores de hidroxila variam de cerca de 90 a aproximadamente 400 ácidos dependendo da razão de glicerina a óleo de soja ou valores de material de partida pré-esterificado variou de cerca de 2 a cerca de 12 e os teores de glicerina foram reduzidos a <1 % com duas lavagens de água ou carbonato de potássio.

Quando os solventes de éster, tais como acetato de etila são usados, existe para uma reação secundária na produção de óleo vegetal (ou gordura animal) álcoois de glicerídeo (exemplo para óleo de soja mostrado na figura 3), ou álcoois de éster, em geral, que envolve a transesterificação dos grupos hidroxila livres nestes produtos com o solvente éster para formar os grupos hidroxila capeados com éster. Quando o acetato de etila é usado, os ésteres de acetato são formados nos locais de hidroxila, resultando na cobertura de alguns grupos hidroxila de modo que estes não estejam mais disponíveis para a reação adicional para a produção de espumas e revestimentos. Se a quantidade de cobertura de éster for aumentada, o valor de hidroxila será diminuído, desta maneira, fornecendo um meio para reduzir e ajustar os valores de hidroxila. As coberturas de éster também podem ser desejáveis visto que durante a purificação de produtos de poliol pela lavagem de água, a solubilidade do produto de álcool de éster é correspondentemente diminuída deixando o produto de poliol inferior perder-se na camada aquosa.

Diversos métodos estão disponíveis para controlar as reações de cobertura de éster e desta maneira, o valor de hidroxila do álcool de éster.

Um método é mostrado na figura 6, que ilustra um método

alternativo para a preparação de álcoois de glicerídeo de óleo vegetal ou álcoois de éster em geral, pela reação (transesterificação) da mistura de éster metílico de óleo vegetal (mostrado na Figure 4) ou qualquer mistura de éster alcalino de óleo vegetal, com glicerina ou qualquer outro poliol tal como trimetilolpropano ou pentaeritritol, para formar a mesma composição de produto mostrada na Figura 3 ou álcoois de éster relacionados se os ésteres não forem usados como solventes na etapa de transesterificação. Também, se os ésteres forem usados como solventes na transesterificação da mistura da Figura 4 (ésteres alquílicos) com um poliol, um tempo de reação mais curto deve ser esperado em comparação com a transesterificação dos ácidos graxos na cadeia principal de triglicerídeo (como mostrado na Figura 3), desta maneira, levando à cobertura de éster diminuída os grupos hidroxila. Este método tem mérito por si próprio, mas envolve uma etapa extra do que a sequência mostrada na Figura 3.

Um outro método de controlar a cobertura do éster, em geral, é usar solventes que não são ésteres (tais como amidas, tais como NMP (1-metil-2-pirrolidinona) e DMF (N,N-dimetil formamida); cetonas ou solventes clorados) e não pode entrar em reações de transesterificação com o produto ou grupos hidroxila reagentes. Alternativamente, "ésteres impedidos" tal como alquila (metila, etila, etc.) pivalatos (2,2-dimetilpropionatos de alquila) e 2-metilpropionatos de alquila (isobutiratos) podem ser usados. Este tipo de éster impedido também serve como um solvente reciclável alternado para óleos vegetais e glicerina, enquanto sua tendência de entrar nas reações de transesterificação (como o acetato de etila) deve ser significantemente impedido devido ao impedimento estérico. O uso de butiratos e de pivalatos fornece as propriedades de solubilização boas de ésteres sem a cobertura de éster para fornecer o valor de hidroxila máximo como desejado.

Uma outra maneira de controlar a cobertura de éster é variar o tempo de refluxo. O aumento do tempo de refluxo aumenta a quantidade de

cobertura de éster se ésteres forem usados como solventes de ozonólise.

A cobertura de éster da funcionalidade de poliol também pode ser controlada pela primeira transesterificação da cadeia principal de triglicerídeo, como mostrado na Figura 8 e descrito no Exemplo 2 e então realização da ozonólise como descrito no Exemplo 3, resultando em um tempo de reação mais curto quando os ésteres são usados como solvente.

A lavagem com água ou carbonato de potássio do produto em soluções de acetato de etila foi usada para a remoção da glicerina. Por causa do teor de hidroxila alto de muitos destes produtos, a divisão de água leva à perda extrema de rendimento de éster poliol. É esperado que o uso de água contendo a quantidade apropriada de sal dissolvido (cloreto de sódio, carbonato de potássio ou outros) levará à perda de produto reduzida correntemente observada com a lavagem de água. Embora não demonstrado, a glicerina usada presumivelmente pode ser separada das lavagens aquosas por destilação simples.

A fim de remover o trifluoreto de boro de catalisador ácido não ligado por resina eficazmente sem a divisão de água, resinas básicas, tais como Amberlyst® A-21 e Amberlyst® A-26 (resinas macro-reticulares ou gellulares de sílica covalentemente ligada aos grupos amina ou hidróxido de amônio quaternário), foram usados. O uso destas resinas também pode ser benéfico por causa da reciclagem de catalisador potencial pelo tratamento térmico para a liberação de trifluoreto de boro de resina ou pelo tratamento químico com íon de hidróxido. O carbonato de sódio foi usado para descontaminar e também decompor o catalisador de trifluoreto de boro.

A presente invenção permite a preparação de uma mistura única de componentes que são todas as extremidades funcionalizadas com grupos álcool ou poliol. Evidência indica quando estas misturas são reagidas com poliisocianatos para a formação de poliuretanos, que a mistura resultante de componentes de poliuretanos plastificam um ao outro de modo que uma

temperatura de transição vítrea muito baixa para o poliuretano misto sejam medidos. Esta transição vítrea é de cerca de 100° C menor do que a esperada com base unicamente em valores de hidroxila de outros polióis biofundamentado, nenhum dos quais foi transesterificado ou amidado na cadeia principal de glicerídeo. Também, os polióis derivados destes ácidos graxos clivados têm viscosidades menores e mobilidades moleculares mais altas em comparação com estes polióis biofundamentado não clivados, que leva a reações mais eficientes com poliisocianatos e incorporação molecular na matriz polimérica. Este efeito é manifestado em poliuretanos derivados dos polióis da presente invenção dando extraíveis significantemente menores em comparação com outros polióis biofundamentado quando extraído com um solvente polar, tal como N,N-dimetilacetamida.

AMIDA ÁLCOOIS

A seguinte seção debate a produção de amida álcoois altamente funcionalizados a partir do óleo de soja pela ozonólise na presença de metanol e trifluoreto de boro seguido pela amidificação com amina álcoois. Refere-se às Figuras 4 e 5.

A ozonólise de óleo de soja foi realizada na presença de quantidades catalíticas de trifluoreto de boro (por exemplo, 0,25 equivalente com relação a todos os locais reativos) a 20 a 40° C em metanol como o solvente reativo. É antecipado que significantemente as concentrações inferiores de trifluoreto de boro ou outros de Lewis ou ácidos de Bronsted devem ser usados nesta etapa de ozonólise (ver a lista de catalisadores especificada em outra parte). A finalização da ozonólise foi indicada pelo iodeto de potássio externo/solução de teste de amido. Esta mistura de reação foi então tipicamente submetido ao refluxo tipicamente por uma hora no mesmo recipiente de reação. Como estado previamente, além disso, para servir como um catalisador na desidratação de hidroperóxidos de metóxi intermediário e a conversão de aldeídos ao acetal, trifluoreto de boro também

serve como um catalisador de transesterificação efetivo para gerar uma mistura de ésteres de metila nos locais do éster do ácido graxo original na estrutura de triglicerídeo enquanto a substituição de glicerina a partir do triglicerídeo. É antecipado que outro Lewis e ácidos de Bronsted podem ser usados para este propósito. Deste modo, não apenas são todos os átomos de carbono de ligação dupla de grupos de ácido graxo insaturados convertidos aos ésteres de metila por metanol, mas os ácidos graxos saturados a 16 % também são convertidos aos ésteres de metila pela transesterificação em seus locais do ácido carboxílico. RMN de próton combinado e espectroscopia IR e análise GC indicam que os processos primários e produtos de partida com uma molécula de óleo de soja idealizado que mostra as proporções relativas dos ácidos graxos individuais são principalmente como indicados na Figura 4.

A amidificação da mistura do éster metílico foi realizada com uma amina álcoois dietanolamina, diisopropanolamina, N-metiletanolamina, N-etiletanolamina e etanolamina. Estas reações tipicamente usadas 1,2 a 1,5 equivalentes de amina e foram conduzidos próximo a finalização pela destilação da pressão ambiente do solvente de metanol e o metanol liberado durante a amidificação, ou apenas calor sob refluxo, ou em temperaturas inferiores. Estas reações de amidificação foram catalisados pelo trifluoreto de boro ou metóxido de sódio que foram removidos após esta reação foi completa pelo tratamento com as resinas de base forte Amberlyst A-26® ou a resina do ácido forte Amberlite® IR-120, respectivamente. A remoção de trifluoreto de boro foi monitorado pelos testes de chama no arame de cobre em que o trifluoreto de boro dando uma chama verde. Após as reações de amidificação com amina álcoois, aminas álcoois foram removidos pela destilação de caminho curto usando um mecanismo de destilação de caminho curto Kugelrohr em temperaturas tipicamente que variam de 70° C a 125° C e pressões que variam de 0,02 a 0,5 Torr.

RMN de próton e espectroscopia IR combinados indicam que

os processos de amidificação primários e produtos de partida com os éster metílicos clivados após ozonólise inicial e então reagem com uma amina álcool tal como dietanolamina são principalmente como indicados abaixo na Figura 5. Deste modo, não apenas são os grupos do ácido graxo insaturado de multiplicidade do óleo de soja convertido as amida álcoois ou amida polióis em seus locais olefínicos bem como os locais do triglicerídeo do ácido graxo, mas os ácidos graxos saturados a 16 % também são convertidos a amida álcoois ou amida polióis em seus locais do ácido graxo.

O catalisador do trifluoreto de boro pode ser reciclado pela co-destilação durante a destilação de dietanolamina, devido ao complexo forte de trifluoreto de boro com aminas.

Um problema que foi identificado é a oxidação de monoálcoois tal como metanol, que é usado ambos como um solvente e reagente pelo ozônio aos produtos oxidados (tal como ácido fórmico, que é ainda oxidado aos ésteres de formato, quando o metanol é usado). Os métodos que foram avaliados para minimizar este problema são listados abaixo:

(1). Realizar ozonólise em temperaturas diminuídas, variando de -78° C (temperatura gelada) e cerca de 20° C;

(2). Realizar a reação de ozonólise com álcoois menos propenso a oxidação do que o metanol tal como álcoois primários (etanol, 1-propanol, 1-butanol, etc.), álcoois secundários (2-propanol, 2-hidroxibutano, etc.), ou álcoois terciários, tal como butanol terciário;

(3). Realizar a reação de ozonólise usando co-solventes não reativos de ozônio alternativo (ésteres, cetonas, amidas terciárias, cetonas, solventes clorados) onde qualquer monoálcool usado como um reagente está presente em muitas concentrações inferiores e deste modo competirão muito menos efetivamente para oxidação com ozônio.

O catalisador de trifluoreto de boro pode ser reciclado pela co-destilação durante a destilação de dietanolamina, devido ao complexo forte de

trifluoreto de boro com aminas.

Todos os exemplos nestes são meramente ilustrativos dos aspectos típicos da invenção e não são significados limitar a invenção de qualquer maneira.

Exemplo 1

Este exemplo mostra um procedimento para a fabricação do glicerídeo álcoois ou principalmente monoglicerídeos de óleo de soja como mostrado na Figura 3 (também incluem os produtos tal como aquele na Figura 9 A, B, C).

Todas as etapas de fabricação de glicerídeo álcoois foram realizadas sob um revestimento de argônio. O ozonólise de óleo de soja foi realizado primeiro pela pesagem de 20,29 gramas de óleo de soja (0,02306 mol; 0,02036 x 12 = 0,2767 mol de ligação dupla mais locais reativos de triglicerídeos) e 101,34 gramas de glicerol (1,10 mol; 4 vezes o excesso molar) em um frasco de fundo redondo de 3 bocas de 500 mL. Um agitador magnético, acetato de etila (300 mL) e eterato de dietila de trifluoreto de boro (8,65 mL) foram adicionados ao frasco de fundo redondo. Um termoligador, tubo pulverizador e condensador (com uma entrada de gás ligada a um borbulhador contendo iodeto de potássio (1 % em peso) na solução de amido (1 %) foram ligados ao frasco de fundo redondo. O frasco de fundo redondo foi colocado em um banho de água gelada em uma placa agitadora magnética para manter a temperatura interna a 10 a 20° C e ozônio foi borbulhado através do tubo pulverizador na mistura por 2 horas até a reação ser indicada ser completa pela aparência de uma cor azul na solução de iodo-amido. O tubo pulverizador e banho de água gelada foram removidos e um revestimento de aquecimento foi usado para submeter esta mistura ao refluxo por 1 hora.

Após esfriamento em temperatura ambiente, carbonato de sódio (33 g) foi adicionado para neutralizar o trifluoreto de boro. Esta mistura

foi agitada durante a noite, após no qual a água destilada (150 mL) foi adicionada e a mistura foi novamente bem agitado. A camada de acetato de etila foi removida em um funil separador e misturado novamente com água destilada (100 mL) por 3 minutos. A camada de acetato de etila foi colocada em um frasco de Erlenmeyer a 500 mL e secado com sulfato de sódio. Uma vez seco, a solução foi filtrada usando um funil de Buchner adaptado grosseiramente e o solvente foi removido em um evaporador rotativo (60° C em aproximadamente 2 Torr). O peso final deste produto foi 41,20 gramas que corresponde a um rendimento de 84,2% quando o rendimento teórico foi baseado na formação exclusiva de monoglicerídeos. Os valores de ácido e hidroxila foram 3,8 e 293,1 respectivamente. A espectroscopia RMN de próton que produziu um espectro de complexo, mas a maior porção pontuada do espectro de bis(2,3-diidróxi-1-propil)azelato com base nas comparações aos ésteres de 1-monoglicerídeos autênticos.

Exemplo 2

Este exemplo mostra a produção de óleo de soja transesterificado com propileno glicol ou glicerina como mostrado na Figura 8.

O óleo de soja foi adicionado a um frasco contendo propileno glicol (1 mol de óleo de soja/6 mol de propileno glicol) e carbonato de lítio (1,5 % em peso de óleo de soja) e o frasco foi aquecido a 185° C por 14 horas. O produto foi enxaguado com água destilada quente e secada. A espectroscopia de RMN de próton indicou a presença de monoéster de 1-propileno glicol e não mono-, di- ou triglicerídeos.

Quando reage-se com glicerina, uma razão de operação de 1 mol de óleo de soja/20 mol de glicerina foi usado quando a reação foi realizada a 220° C por 100 horas para maximizar a quantidade de monoglicerídeos que dão uma composição contendo 70 % de monoglicerídeos, 29 % de diglicerídeos e um traço de triglicerídeo (soyato de glicerila).

Exemplo 3

Este exemplo mostra produção de um éster de álcool misturado, como na Fig. 9D.

O óleo de soja foi inicialmente transesterificado com glicerina como especificado no Exemplo 2 para produzir soyato de glicerila. 50,0 g de soyato de glicerila foi reagido com ozônio na presença de 130 g de propileno glicol, eterato de trifluoreto de boro (13,4 mL) em clorofórmio (500 mL). A ozonólise foi realizado em temperatura ambiente até indicado ser completa pela passagem dos gases efluentes a partir da reação em um iodeto de potássio a 1 %/solução que indica o amido de ozônio e submetido a refluxo da solução de ozonólise por uma hora. A mistura foi agitada com 60 g de carbonato de sódio por 20 horas e filtrado. A solução resultante foi inicialmente evaporada em um evaporador rotativo e um mecanismo de destilação de caminho curto (um mecanismo Kugelrohr) foi usado para destilar a vácuo ao excesso de propileno glicol a 80° C e 0,25 Torr. O produto final é um éster do álcool híbrido com glicerina pendente e grupos de hidroxila de propileno glicol com relação a metade de azelato na mistura do produto.

Exemplo 4

Este exemplo mostra um uso de um ácido de ligação de resina para catalisar ozonólise de soja.

20 g de óleo de soja que foi pré-transesterificado com glicerina foram reagidos com ozônio na presença de 64 g de glicerina, 34 g de ácido de propilsulfônico SiliaBond (ácido de ligação de sílica preparado por Silicycle, Inc.) e 300 mL de acetona. O tratamento de ozônio foi realizado a 1520° C, seguido por um refluxo de 1 hora. O ácido de ligação de resina foi filtrado e produto purificado pela destilação a vácuo. A composição do produto resultante incluída cerca de 83 % de monoglicerídeos com a balança sendo diglicerídeos. O rendimento foi cerca de 88 % quando o rendimento teórico foi com base na formação exclusiva de monoglicerídeos.

Exemplo 5

Este exemplo mostra um procedimento para a fabricação de amida álcoois (amida polióis tal como aquele na Figura 10 A, B, C, D) partida com óleo de soja transesterificado por metanol (modificado) (um produto comercial denominado Soyclear® ou mais geralmente denominado soyato de metila).

Um problema na fabricação do intermediário do éster derivado de monoálcool durante ozonólise de óleo de soja com mono-álcoois, tal como metanol, na presença dos catalisadores tal como trifluoreto de boro é que a oxidação deste acetal acíclico intermediário aos hidrotrióxidos aos ésteres desejados é muito menor. Este foi mostrado pela determinação da composição dos produtos de reação de óleo de soja usando vários métodos instrumentais, incluindo cromatografia de gás. Esta etapa inferior também é observada quando os aldeídos modelo foram submetidos as condições de ozonólise na presença de mono-álcoois e trifluoreto de boro.

A realização de ozonólise em temperaturas altas pode ser usada para conduzir esta reação ser completa, mas significa os problemas aumentados a partir da oxidação do álcool e perda de ozônio devido o período de reação longo requerido. Quando as reações foram realizadas em temperaturas baixas, a reação de oxidação levemente precedida e não progridem a finalização.

Um método alternativo para oxidação foi desenvolvido que efetivamente usado ao peróxido de hidrogênio para converter a mistura de aldeído/acetal ao éster do ácido carboxílico desejado. Sem desejar a ligação por teoria, é possível que (1) o peróxido de hidrogênio oxida o acetal a um intermediário que reajusta ao éster, ou (2) o aldeído é oxidado ao ácido carboxílico pelo peróxido de hidrogênio e o ácido carboxílico é então esterificado ao éster desejado.

Todas as etapas para fabricação de amida álcoois foram feitas

sob um revestimento de argônio.

A primeira etapa na preparação de amida álcoois foi para preparar os ésteres metílicos de óleo de soja transesterificado por metanol. Soyclear® (151,50 gramas; 0,1714 mol; 0,1714 x 9 = 1,54 mol de locais reativos de ligação dupla,) foi pesado em um frasco de fundo redondo de 3 bocas a 1000 mL. Um agitador magnético, metanol (500 mL; 12,34 mol) e 6,52 mL 99 % de ácido sulfúrico (0,122 moles) foram adicionados ao frasco. Um termoligador, tubo pulverizador e condensador (com uma entrada de gás ligada a um borbulhador contendo 1 % em peso de iodeto de potássio em 1 % em peso de solução de amido) foram ligados ao frasco de fundo redondo. O frasco foi colocado em um banho de água em uma placa agitadora magnética para manter temperatura a 20° C e ozônio foi adicionado através do tubo pulverizador na mistura por 20 horas (no qual o período próximo a quantidade teórica de ozônio requerido para clivar todas as ligações duplas foram adicionadas), após o que a solução de iodo-amido tornou-se azul. O tubo pulverizador e banho de água foram removidos, um revestimento de aquecimento foi colocado sob o frasco e a mistura foi submetida a refluxo por 1 hora. Após refluxo, 50 por cento de peróxido de hidrogênio (95 mL) foi adicionado a uma mistura e então submetido a refluxo por 3 horas (mistura foi submetida a refluxo por mais 1 hora mas nenhuma mudança foi observada). A mistura foi então fracionada com cloreto de metileno e água. A camada de cloreto de metileno também foi lavada com 10 % de bicarbonato de sódio e 10 % de sulfeto de sódio (para reduzir peróxido de hidrogênio não reagido) até uma mistura ser tanto neutra quanto não dar nenhuma resposta com peróxido indicando faixas. A solução foi então secada com sulfato de magnésio e filtrada. O produto foi purificado pela destilação de caminho curto para obter 140,3 g do líquido claro e incolor. Este rendimento deve ser melhorado pela destilação inicial do excesso de metanol ou pela extração continuada de todas as camadas aquosas com cloreto de metileno.

A segunda etapa envolvida na preparação de uma amida álcoois envolve a reação de ésteres metílicos de metanol transesterificados por óleo de soja preparado acima com 2-(etilamino) etanol (N-etiletanolamina). 2-(Etilamino) etanol (137,01 g; 1,54 mol) foi adicionado a um fundo redondo contendo os ésteres metílicos de metanol transesterificado por óleo de soja (135,20 g; 0,116 mol ou 1,395 mol dos locais de reação totais), metóxido de sódio (15,38 g; 0,285 mol) e álcool metílico (50 ml). Um mecanismo de destilação de caminho curto foi ligado e a mistura foi aquecida a 100° C pela remoção de metanol. A reação foi monitorada pela diminuição do pico de éster IR em aproximadamente 1735 cm-1 e foi completo após 3 horas.

Após esfriamento em temperatura ambiente, o óleo foi dissolvido em metanol e agitado com 500 mL de Amberlite® IR-120 por 1 hora para neutralizar o métoxido de sódio. Uma solução foi filtrada e então agitada com 100 mL da resina Amberlyst A-26® (forma de hidróxido). A mistura foi filtrada e a resina foi lavada inteiramente com metanol. O volume do solvente foi então removido a vácuo em um evaporador rotativo e o óleo resultante foi colocado em um sistema Kugelrohr para remover o excesso residual de 2-(etilamino) etanol e o solvente em uma temperatura de 30° C e pressão de 0,04 a 0,2 Torr.

O peso final do produto foi 181,85 gramas, dando um rendimento de cerca de 85 %. O valor de hidroxila foi de 351,5. O pico IR a 1620 cm^{-1} é indicativo de uma estrutura de amida. A espectroscopia RMN de próton não mostrou evidência de triglierídeo. Os picos RMN a 3,3 a 3,6 ppm da região são indicativos da funcionalidade beta-hidroximetil amida e são características de rotação obstruída por amida consistente com estas estruturas de amida.

Os produtos de amida álcool ou amida poliol obtidos a partir deste processo geral foram claros e de cor laranja e tem viscosidade moderada. As reações de análogos foram realizadas com a amina álcool usado

foi dietanolamina, diisopropanolamina, N-metiletanolamina e etanolamina.

Exemplo 6

Este exemplo mostra um procedimento de temperatura baixa para fabricação dos ésteres metílicos de óleo de soja transesterificado por metanol.

Soyclear® (10,0 g; 0,01 mol; 0,10 mol dos locais reativos de ligação dupla) foi pesado em um frasco de fundo redondo de 3 bocas de 500 mL. Um agitador magnético, metanol (150 mL), cloreto de metileno (150 mL) e eterato de dietil de trifluoreto de boro (3,25 mL; 0,03 mol) foram adicionados ao frasco. Um termômetro, tubo de pulverização e condensador (com uma entrada de gás ligada a um borbulhador contendo 1 % em peso de iodeto de potássio em 1 % em peso de solução de amido) foram ligados ao frasco de fundo redondo. O frasco foi colocado em um banho de acetona gelado em uma placa agitadora magnética para manter temperatura a -68° C. O ozônio foi adicionado através de um tubo de pulverização na mistura por 1 hora em que a solução tornou-se azul na cor. O tubo de pulverização e o banho foi então removido e a solução deixada aquecer em temperatura ambiente. Uma vez que na temperatura ambiente, uma amostra foi tirada mostrando que todas as ligações duplas foram consumidas. Neste ponto, 50 por cento de peróxido de hidrogênio (10 mL) foi adicionado a solução, um manto de aquecimento foi colocado sob o frasco e a mistura foi submetida a refluxo por 2 horas. A amostragem revelou os produtos desejados. A mistura foi então tratada pela separação de cloreto de metileno-água em que o cloreto de metileno foi lavado com 10 % de bicarbonato de sódio e 10 % de sulfeto de sódio (para reduzir peróxido de hidrogênio não reagido) até uma mistura ser tanto neutra quanto dando nenhuma resposta com faixas indicadoras de peróxido. A solução foi então secada com sulfato de magnésio e filtrada. O produto foi purificado pela destilação de caminho curto dando rendimentos moderados.

Exemplo 7

Este exemplo mostra um procedimento para fabricação dos ésteres metílicos de óleo de soja transesterificado por metanol (mostrado na Figura 4).

O óleo de soja (128,0 g; 0,15 mol; 1,74 mol de locais reativos de ligação dupla mais locais reativos de triglicerídeo) foi pesado em um frasco de fundo redondo de 3 bocas a 500 mL. Um agitador magnético, metanol (266 mL) e 99 por cento de ácido sulfúrico (3,0 mL; 0,06 mol) foram adicionados ao frasco. Um termoligador e condensador foram ligados ao frasco de fundo redondo. Um manto de aquecimento e a placa de agitação foi colocada sob o frasco e a mistura foi submetida ao refluxo por 3 horas (em que a mistura homogênea tornar-se homogênea.

O manto de aquecimento foi então substituído com um banho de água para manter a temperatura em torno de 20° C. Um tubo de pulverização foi ligado ao frasco e uma entrada de gás com um borbulhador contendo 1 % em peso de iodeto de potássio em 1 % em peso de solução de amido foi ligado ao condensador. O ozônio foi adicionado através de um tubo de pulverização em uma mistura por 14 horas. O banho de água foi então substituído com um manto de aquecimento e a temperatura foi aumentada a 45° C. o ozônio foi interrompido após 7 horas e a solução foi submetida a refluxo por 5 horas. O ozônio foi então reiniciado e pulverizado em uma mistura por mais 13 horas a 45° C. A mistura foi então submetida a refluxo por mais 2 horas. A amostragem mostrou 99,3 % de reação completa. A mistura foi então tratada pela separação de cloreto de metileno-água em que o cloreto de metileno foi lavado com 10 % de bicarbonato de sódio e 5 % de sulfeto de sódio (para reduzir peróxido de hidrogênio não reagido) até uma mistura ser tanto neutra quanto dando nenhuma resposta com faixas indicadoras de peróxido. A solução foi então secada com sulfato de magnésio e filtrada. O produto foi purificado pela destilação de caminho curto para

obter 146,3 g de líquido amarelo leve e claro. Destilação inicial da extração de metanol ou continuada de todas as camadas aquosas com cloreto de metileno deve ter melhorado este rendimento.

Exemplo 8

Este exemplo ilustra a amidificação dos ésteres metílicos clivados pelos ácidos graxos sem o uso do catalisador.

Os ésteres metílicos de óleo de soja transesterificados por metanol (20,0 g; o produto de ozonólise de soyato de metila em metanol descrito na primeira etapa do Exemplo 5) foram adicionados a 25,64 g (2 equivalentes) de etanolamina e 5 mL de metanol. A mistura foi aquecida a 120° C em um frasco ligado a um mecanismo de destilação de caminho curto durante a noite em pressão ambiente. Deste modo, o período de reação foi algo menos do que 16 horas. A reação foi mostrada ser completa pela perda do pico de éster a 1730 cm^{-1} em seu espectro infravermelho. O excesso de etanolamina foi removido pela destilação a vácuo.

Exemplo 9

Este exemplo mostra a amidificação dos ácidos graxos nos locais de estrutura de triglicerídeos como mostrado na Figura 7.

A amidificação da estrutura de ésteres pode ser realizado não apenas usando Ácidos Lewis e ácidos Bronsted, mas também usando bases como métoxido de sódio.

100,0 g de óleo de soja foi reagido com 286,0 g de dietanolamina (2 equivalentes) dissolvidos em 200 ml de metanol, usando 10,50 g de metóxido de sódio como um catalisador. A reação foi completa após o aquecimento da mistura de reação a 100° C por três horas durante o qual metanol foi coletado pela destilação de caminho curto. A mistura de reação foi purificada pela separação de acetato de etila/água para produzir o produto desejado em torno de 98 % de rendimento. A espectroscopia NMR de próton indicou uma pureza de cerca de 98 % de pureza com a balança sendo

ésteres metílicos.

Esta reação também pode ser realizada limpa, mas o uso de metanol intensifica a solubilidade e reduz os períodos de reação.

A reação pode ser realizada livre por catalisador, mas inferior, com uma ampla faixa de aminas. Ver exemplo 8.

Exemplo 10

Este exemplo mostra o uso dos ácidos graxos amidificados na estrutura de triglicerídeo (amidas de soja) para produzir materiais de éster/amida de soja híbrido tal como aquele mostrado na Figura I 1.

As amidas de soja (ácidos graxos amidificados na estrutura de triglicerídeo como descrito no Exemplo 9) pode ser convertido a um arranjo de híbridos de amida/éster com relação no componente de azelato. O óleo de soja de dietanolamida (200,0 g; de Exemplo 9) foi ozonizado por 26 horas a 15 a 25° C na presença de 500 g de propileno glicol usando 1 litro de clorofórmio como solvente e 51,65 mL de eterato de dietila de trifluoreto de boro. Após tratamento de ozônio, a solução foi submetida a refluxo por 1,5 horas. A mistura de reação foi neutralizada pela agitação de uma mistura por 3 horas com 166,5 g de carbonato de sódio em 300 mL de água. Estas soluções foram colocadas em um funil separador de 6 litros contendo 1350 mL de água. A camada de clorofórmio foi removido e a camada de água foi extraída novamente com 1325 mL de acetato de etila. O acetato de etila as camadas de clorofórmio foram combinados, secados com sulfato de magnésio e então filtrados. O solvente foi removido em um evaporador rotativo e colocado em um mecanismo de destilação de caminho curto Kugelrohr por 2,5 horas a 30° C a 0,17 Torr. Este processo produziu 289,25 g de material que constitui um rendimento de 81 %. O valor de hidroxila obtido no material foi de 343,6.

Para ilustrar a estrutura química desta mistura, apenas o componente de azelato resultante (o maior componente) deve ter

funcionalidade de dietanolamida em uma extremidade final e o éster de propileno glicol na outra extremidade final. (Este produto deve ser então ainda amidificado com uma amida diferente para criar um sistema de amida híbrida tal como um na Figura 10 E).

Exemplo 11

Este exemplo mostra a amidificação dos derivados de óleo de soja para aumentar o valor de hidroxila.

A amidificação pode ser aplicada pelos derivados do óleo, tal como óleo de soja hidroformilado e óleo de soja epoxidado hidrogenado, para aumentar o valor de hidroxila e reatividade.

O óleo de soja epoxidado hidrogenado (257,0 g) foi amidificado com 131 g de dietanolamina com 6,55 g de metóxido de sódio e 280 mL metanol usando a amidificação e processo de purificação descrito pela amidificação de ésteres no Exemplo 9. O produto foi purificado pela separação de acetato de etila/água. Quando dietanolamina foi usada, o rendimento foi de 91 % e o produto tem um valor de hidroxila teórico de 498.

Este produto tem tanto os grupos de hidroxila primários (a partir da estrutura de dietanolamida) quanto dos grupos de hidroxila secundários junto com a cadeia de ácido graxo.

Exemplo 12

Este exemplo mostra a transesterificação de ésteres de mono-álcool de óleo de soja (ésteres metílicos e etílicos) com glicerina para formar principalmente monoglicerídeos de óleo de soja (ilustrado na Figura 6).

8 g de ésteres etílico de soja (produto de ozonólise e refluxo de óleo de soja em etanol com análogos de estrutura individuais aquele mostrado na Figura 4) foram adicionados a 30,0 g de glicerina, etanol (30 mL) e 99 % de ácido sulfúrico (0,34 mL). A mistura foi aquecida a 120° C em um mecanismo de destilação de caminho curto por 6,5 horas. A reação foi analisada usando espectroscopia NMR que mostrou cerca de 54 % de produto

de glicerídeo e balança sendo material de partida do éster etílico. O eterato de dietil de trifluoreto de boro (0,1 mL) foi adicionado e a solução foi aquecida a 120° C por 5 horas. A reação foi analisada pela espectroscopia NMR que indica a presença de cerca de 72 % de produto de glicerídeo total com a balança sendo o material de partida do éster etílico.

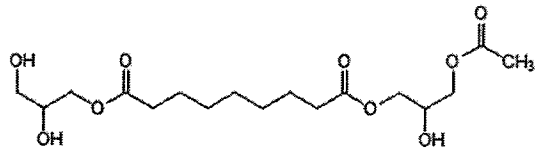
Em outro experimento, 30,0 g de ésteres metílicos de soja (produto de ozonólise e o refluxo de óleo de soja em metanol usando ácido sulfúrico como catalisador como ilustrado na Figura 4) foram adicionados a 96,8 g de glicerina, metanol (50 mL) e 7,15 g de metóxido de sódio (mostrado na Figura 6). A mistura foi aquecida a 100° C por 15,5 horas em um mecanismo de destilação de caminho curto e a temperatura foi aumentada a 130° C por 2 horas com vácuo sendo aplicado por 2 minutos finais de aquecimento. A reação foi analisada pela espectroscopia NMR que mostrou 55 % de produto de glicerídeo total com a balança sendo material de partida dos ésteres etílicos.

Revestimentos

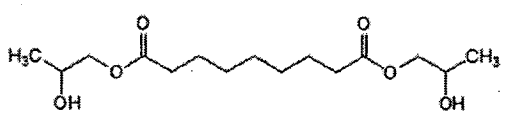
Revestimentos de poliuretano e poliéster pode ser feito usando os álcoois de ésteres, polióis de ésteres, álcoois de amida e polióis de amida da presente invenção e reagindo com poliisocianatos, poliácidos, ou poliésteres.

Diversos revestimentos com vários polióis usando di- e triisocianatos específicos e misturas destes foram preparados. Estes revestimentos foram testados com relação a flexibilidade (ângulo de mandril cônico), resistência química (fricções MEK duplas), adesão (adesão de criação cruzada), resistência ao impacto (impacto direto e indireto com peso de 80 lb), dureza (medido pela escala de dureza de lápis) e brilho (medido com uma série de metro de brilho especular a 60°). As seguintes estruturas são justo componente de azealato de éster selecionado, álcoois híbridos de éster/amida e amida, com sua funcionalidade de hidroxila correspondente, que

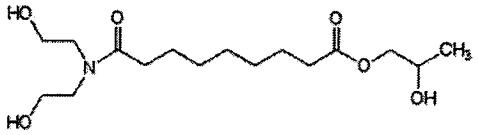
foram preparados e testados.



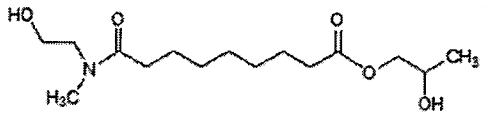
"monoglicerídeos" de óleo de soja capeado com acetato funcionalidade de hidroxila aproximadamente 3



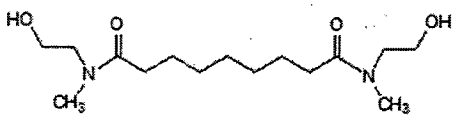
ésteres de propileno glicol de óleo de soja funcionalidade de hidroxila aproximadamente 2



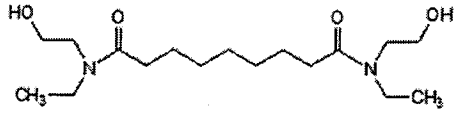
ésteres de propileno glicol de dietanolamida misturado com óleo de soja funcionalidade de hidroxila aproximadamente 3



ésteres de propileno glicol de N-metietanolamina misturado com óleo de soja funcionalidade de hidroxila aproximadamente



2 - N-metietanolamina de óleo de soja funcionalidade de hidroxila



2 – N-etiletanolamida de óleo de soja funcionalidade de hidroxila aproximadamente 2

Seguindo os isocianatos comerciais (com nomes comerciais, abreviações e funcionalidade de isocianato) foram usados nos trabalho de revestimentos: difenilmetano 4,4'-diisocianato (MDI, bifuncional); Isonato 143L (MDI modificado com um carbodiimida, trifuncional a < 90° C e bifuncional a > 90° C); Isobond 1088 (um derivado de MDI polimérico); Bayhydur 302 (Bayh. 302, um trímero de hexametileno 1,6-diisocianato, trifuncional); e 2,4-toluenodiisocianato (TDI, bifuncional).

Os revestimentos foram inicialmente curados a 120° C por 20 minutos usando 0,5 % de dilaurato de dibutilestanho, mas este torna-se evidente que a cura de 163° C por 20 minutos dá os revestimentos do desempenho maior de modo que a cura na temperatura alta foi adotada. Uma dureza de lápis mínima necessária para os revestimentos de uso geral é HB e uma dureza de 2H é suficientemente dura a ser usada em muitas aplicações onde a dureza alta é requerida. O lato brilho é avaliado nos revestimentos e leituras de brilho 60° de 90100° são considerados ser "muito bom" e leituras de brilho 60° próximas a 100° aquele requerido pelas finalizações de "Classe A".

Exemplo 13

Revestimentos de monoglicerídeos de óleo de soja capeado parcialmente com acetato (e não capeado)

Os revestimentos de poliuretano foram preparados de três amostras cobertas parcialmente por acetato diferentes tendo valores de hidroxila diferentes como especificado na Tabela 1 e combinações numerosas de isocianatos foram examinados.

Quando usando batelada de poliol 51056-66-28, mais revestimentos foram preparados das misturas de Bayhydur 302 e MDI e este foi determinado que revestimentos completamente bons foram obtidos quando subindexação com estas composições de misturas de isocianato (0,68 a 0,75 indexação). Dois dos melhores revestimentos foram obtidos em uma razão 90:10 de Bayhydur 302:MDI onde os valores de dureza de lápis de F e H foram obtidos (fórmulas 12-2105-4 e 12-2105-3). Um revestimento muito bom também foi obtido quando 51056-66-28 foi reagido com uma razão 50:50 de Bayhydur 302:MDI. O fato que estes bons revestimentos devem ser obtidos quando o isocianato está subindexado por cerca de 25 % e deve resultar a partir do fato que quando o poliol aproximadamente trifuncional reage com isocianatos com >funcionalidade 2, uma estrutura suficientemente reticulada é estabelecida para fornecer propriedades de revestimentos bons enquanto deixam um pouco do poliol funcionalmente não reagido.

A batelada de poliol 51056-6-26, que tem um pouco valor de hidroxila inferior do que 5105666-28, foi principalmente reagido com misturas de Bayhydur 302, Isobond 1088 e Isonato 143L com isocianato indexação de 0,9 a 1,0. Como pode ser visto, alguns revestimentos muito bons foram obtidos, com fórmulas 2-0206-3 e 2-2606-1 (razão 10:90 de Bayhydur 302:Isobond 1088) sendo dois dos melhores revestimentos obtidos.

Uma amostra de poliol 51056-6-26 foi formulada com uma mistura 2:1 de TDI e Bayhydur 302 com nenhum solvente e a viscosidade foi tal que esta mistura foi aplicada bem as superfícies com uma pistola de ar de

sifão comum sem requerer qualquer solvente orgânico. Este revestimento curado bem enquanto a passagem de todos os estes de desempenho e tem um brilho 60° de 97°. Tais formulações de poliol/isocianato não contendo quaisquer VOCs devem ser importantes por causa da formulação de tais misturas para os revestimentos de pulverização sem o uso dos solventes orgânicos é de valor alto mas difícil de atingir.

A batelada de poliol 51056-51-19 tem um valor apreciável de hidroxila inferior do que aquele de batelada de poliol 51056-66-28 ou 51056-6-26 devido a um procedimento de trabalhado diferente. Este poliol foi reagido principalmente com misturas de Bayhydur 302 e MDI. Fórmulas 2-2606-7 (90:10 Bayhydur 302:MDI e indexada a 1,0) dando um revestimento inferior em termos de dureza comparado aquele do poliol 51056-66-28 quando reagido com o mesmo, mas subindexado, composição de isocianato (fórmula 12-2105-4).

Um revestimento foi obtido usando monoglicerídeos de óleo de soja não capeados (5129011-32) que tem um valor de hidroxila de aproximadamente 585. Este revestimento foi preparado pela reação com uma razão 50:50 de Bayhydur 302:MDI (fórmula 3-0106-1) usando aproximadamente indexação 1,0 e tem uma 214 dureza de lápis e um brilho 60° de 99°. Este revestimento foi classificado como um dos melhores revestimentos totais preparados.

Exemplo 14

Revestimentos a partir dos ésteres de propileno glicol de óleo de soja

Preparação e dados de desempenho dos ésteres de propileno glicol de óleo de soja são mostrados na Tabela 2. Significantemente pouco as composições de isocianato foram avaliados comparados aos monoglicerídeos de óleo de soja descritos na tabela 1. As composições de isocianato que foram avaliados com estes ésteres de propileno glicol não correspondem as melhores

composições avaliadas com os glicerídeos visto que os dados favoráveis na tabela 1 foi obtido após os testes com ésteres de propileno glicol de óleo de soja foram iniciados.

O revestimento da fórmula 1-2306-5 foi um dos melhores desempenhos das composições de éster de propileno glicol/isocianato que utilizam uma razão 90:10 de Isobond 1088:Bayhydur 302, com uma relação de isocianato de 1,39. Um área de teste requer o melhoramento foi aquele que esta dureza de lápis foi apenas HB. Esta composição de isocianato é a mesma como os dois revestimentos de glicerídeo de desempenho alto, fórmulas 2-2606-1 e 2-2606-3 mas estes tem os valores que relacionam de isocianato de 1,0 e 0,90, respectivamente. O fato que estes revestimentos contendo glicerídeo tem melhores propriedades de desempenho melhor é provavelmente devido a esta diferença da relação. O revestimento da fórmula 1-2306-4 foi outro revestimento de realização relativamente alto derivado a partir do propileno glicol que também foi derivado de Isobond 1088 e Bayhydur 302 (com uma relação de isocianato de 1,39) mas sua dureza de lápis também foi HB.

Exemplo 15

Revestimentos derivados de óleo de soja contendo componentes de hidroxietilamida

Preparação e dados de desempenho desta classe dos derivados de poliuretano é mostrado na Tabela 3.

Ésteres de propileno glicol de dietanolamida de óleo de soja (estrutura)

100 % de Bayhydur 302 dá um melhor revestimento em termos de dureza com poliol 51056-9528 quando a relação de isocianato foi 1,00 comparado ao 0,44 (fórmulas 2-2606-3 comparado ao 1-2606-1). Usando 100 % de Isonato 143L e Isobond 1088 com relação de isocianato de 1,00 dá os revestimentos inferiores comparados ao uso de Bayhydur 302.

Uma composição de poliuretano também foi preparado com, poliol 51056-95-28 usando uma composição 2:1 de 2,4-TDI:Bayhydur 302 e 10 % de um poliéster altamente ramificado foi adicionado como um agente de "dureza". Este revestimento passou todos os testes de desempenho e tem uma dureza de lápis de 5H e um brilho 60° de 115°. Estes resultados fortemente indicam o uso de muitas quantidades pequenas de tais agentes de dureza significantemente intensificarão o desempenho de revestimentos de poliuretano não apenas preparado a partir destes revestimentos contendo hidroxietilamida mas também os revestimentos baseados em glicerídeo e baseados em propileno glicol também.

Ésteres de propileno glicol de N-metiletanolamida de óleo de soja (estrutura)

O uso de 50:50 Bayhydur 302:MDI com relação de isocianato de apenas 0,57 dão bons resultados com um brilho 60° excepcional de 101° mas o revestimento de dureza de lápis foi apenas HB.

Óleo de soja totalmente amidificado com N-Metiletanolamina

O uso de 100 % de Isonato 143L com uma relação de isocianato de 0,73 dão um revestimento que bem testado exceto que este tem resistência química fraca (com base em fricções MEK) e apenas tem uma dureza de lápis de HB.

Tabela 1. Resultados do teste de revestimentos de poliuretano [a] preparado a partir de "Monoglicerídeo" de óleo de soja capeado com acetato

amostra LRB[b]/código da fórmula	razão NCO/OH // temperatura de cura °C	porcentagem de isócianato				resultados de teste de revestimentos							
		MDI	Isonate 143L	Isobond 1088	Bayh. 302	ângulo de mandril cônico	fricções MEK (100)	adesão de criação cruzada	impacto direto (80 lb (36,29 kg))	impacto reverso (80 lb (36,29 kg))	dureza de lápis	após união, impressão digital do polegar	grau de brilho 60
51056-66-281 12-2105-10	,7511 120				100	P	P (Sl dull)	P	P	P	5B	-	-
51056-66-28/ 12-2105-2	,75/1 163				100	P	P (Oulled)	P	P	P	4B	-	-
51056-66-28/ 12-2105-12	,753 120	10			90	P	I'	P	P	P	HB	-	94,1
51056-66-28/ 12-2105-3	,681/ 163	10			90	P	P	P	P	P		-	101,0
51056-66-281 12-2105-4**	,751/ 163	10			90	P	P	P	P	P		-	89,0
51056-66-281 12-2105 14	,75!! 120	30			70	P	P (Sl dull)	P	P	P	5B	-	-
51056-66-281 12-2105-6	,*7511* 163	30			70	I,	P	P	P	P	HB	-	-
51056-66-281 12-2105-16	,75// 120	50			50	P	F	P	P	P	5B	-	-
51056-66-28/ 12-2105-7	,68/1 163	50			50	P	P	P	P	P	HB	-	-
51056-66-28! 12-2105-8	,75// 163	50			50	P	P	P	P	P	F	-	90,2
51 290-1 1-32 •/ 3-0106-1**	1,00// 163	50			50	P	P	P	P	P	2k1	Nenhum	98,9
51056-51-19/ 1-1906-2	1,22// 163				100	P	P	P	P	P	HB	Muito leve	-
51056-51-19/ 2-2606-2	1,0// 163°C				100	P	P	P	P	P	4B	Muito leve	82,6
51056-51-19/ 2-2606-7	1,0// 163°C	10			90	P	P	P	P	P	4B	Nenhum	76
51059-51-19/ 2-2706-3	0,90// 163°C	10			90	P	P	P	P	P	HEI	Muito leve	79,9
51056-51-19/ 2-2606-8	1,0// 163%		100			P	F @ 5	(80%)	P	P	HB	Nenhum	97,7
51056-51-19/ 2-2606-9	1,0// 163°C	100				F	F @ 10	F (40%)	F P (40)	P	48	Nenhum	98,7
51290-6-26/ 2-0206-1	,90// 163°C				100	P	P	P	P	P	48	Leve	-
51290-6-26/ 2-0206-2	,90// 163°C			50	so	P	P	P	P	P	HB	Nenhum	94,0
51280,6-26/ 2-0206-3 **	,90// 163°C			90	10	P	P	P	P	P	H	Nenhum	96,2
51290-6-26/ 2-2606-1**	1,01/ 163°C			90	10	P	P	P	P	P	ZH	Nenhum	96,6
51290-6-26/ 2-0206-4	,90// 163°C		50		50	P	P	P	P	P	1-19	Nenhum	97,0
51290-6-261 2-0206-5	,90/1 163°C		90		10	P	F @ 6	P	P	P	HB	Nenhum	-

(a) os revestimentos são de 1,5 a 2,0 mils mm de espessura (seco) e curado com 0,5 % (de composição total) dilaurato de dibutilestanho por 20 minutos. (b) Valores de hidroxila: 51056-66-28 (288), 51056-51-19 (215), 51920-6-26 (250). (c) Escala de dureza de lápis: (mais macio) 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F até 9H (mais duro). (d) 51290-11-32: monoglicerídeo não capeado tendo valor de hidroxila de aproximadamente 585. (**) Quatro dos melhores revestimentos totais preparados no trabalho da Fase 2.

Tabela 2. Resultados de revestimentos de poliuretano [a] preparados a partir de "todos os Polipropileno glicol" ésteres de óleo de soja capeado com acetato													
	NCO/OH	porcentagem de isocianato				resultados de teste de revestimentos							
amostra LRB[b]/código da fórmula	razão NCO/OH // temperatura de cura °C	MDI	Isonate 143L	Isobond 1088	Bayh. 3021	ângulo de mandril cônico	fricções MEK (100)	adesão de criação cruzada	impacto direto (80 lb (36,29 kg))	impacto reverso (80 lb (36,29 kg))	dureza de lápis	após união, impressão digital do polegar	grau de brilho 60
51920-9-25/ 2-2706-7	1,00// 163			100		P	F @ 5	P	P	P	B	Nenhum	86,0
52190-9-25/ 1-2306-4	1,391/ 163			50	50	P	P (SI dull)	P	P	P	HB	Nenhum	95,6
52190-9-25/ 1-2306-5	1,39// 163			90	10	P	P (SI dull)	P	P	P	HB	Nenhum	--
52190-9-25/ 1-2506-1	1,39// 163		100			P	F @ 7	F 40%	F	F	5B	Nenhum	--
51920-9-25/ 2-2606-6	1,00// 163		100			P	F @ 5	P	P	P	5B	Muito leve	98,4
52190-9-25/ 1-2506-2	1,39// 163		50	50		F	F @7	F 60%	F	F	5B	Nenhum	–
51920-9-25/ 2-2606-11	1,001/ 163				100	a película foi muito espessa para realizar os testes							
51920-9-25/ 2-2606-12	1,00// 163	100				P	F 5	P	P	P	5B	Muito leve	962
(a) os revestimentos são de 1,5 a 2,0 mils mm de espessura (seco) e curado com 0,5 % (de composição total) dilaurato de dibutilestanho por 20 minutos. (b) Valores de hidroxila: 52190-9-25: 201. (c) Escala de dureza de lápis: (mais macio) 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, até 9H (mais duro)													

resultados de teste de revestimento de poliuretano [a] preparado a partir de derivados de hidroxietilamida de óleo de soja													
amostra LRB[b]/código da fórmula	razão NCO/OH // temperatura de cura °C	porcentagem de isocianato				resultados de teste de revestimentos							
		MDI	Isonate 143L	Isobond 1088	Bayh. 302	ângulo de mandril cônico	fricções MEK (100)	adesão de criação cruzada	impacto direto (80 lb (36,29 kg))	impacto reverso (80 lb (36,29 kg))	dureza de lápis	após união, impressão digital do polegar	grau de brilho 60
ésteres de (cadeia principal)-propileno glicol de dietanolamida de óleo de soja													
51056-95-28/ 2-2706-5	1,00// 163		100			P	F @ 15	F (40%)	F	P	HB	Nenhum	98
51056-95-28/ 1-2606-1	,44// 163	Compare To 12-2105-17!			100	P	P	P	P	P	HB	Muito leve	
51056-95-28/ 2-2606-3	1,00// 163				100	P	P	P	P	P	F	Nenhum	86,3
51056-95-28/ 2-2606-10	1,00// 163	100				F	P	F (60%)	P	P	HB	Nenhum	102,7
51056-95-28/ 2-2706-6	1,00// 163			100		F	F @ 80	F (65%)	P	P	HB	Nenhum	71,6
51056-95-28/ 1-2706-2	,44// 163		50	50		P	F @ 10	P (90%)	P	P	HB	Nenhum	
51056-95-28/ 1-2706-4	,44// 163		25	25	50	P	F	P	P	P	5B	Nenhum	
51056-95-28/ 1-2706-5	,44// 163		37,5	37,5	25	P	F @ 10	P	P	P	48	Nenhum	
ésteres de (cadeia principal)-propileno glicol de N-metiletanolamida de óleo de soja													
51056-73-31/ 12-1505-5	,57// 163	50			50	P	PP		P	P	1113	Nenhum	101,0
51056-73-31/ 1-0506-2	,63// 163		100			P	F @ 5	P	P	P	5B	Nenhum	
51056-73-31/ 1-0506-4	,63// 163	10	90			P	F @ 5	P	P	P	5B	Nenhum	
ésteres SBO metílicos totalmente amidificados com N-metiletanolamina													
51056-79-33/ 1-1006-1	,73// 163		100			P	F @ 5	P	P	P	HB	Nenhum	
51056-79-33/ 1-1006-2	,73// 163	10	90			P	F @ 5	P	P	P	HB	Nenhum	

As espumas de poliuretano podem ser feitas usando-se os álcoois de éster, polióis de éster, amida álcoois e polióis de amida da presente invenção e sua reação com poliisocianatos. Os métodos de preparação da permitem uma faixa de funcionalidade de hidroxila que permitiram que os produtos adaptem-se a várias aplicações. Por exemplo, a funcionalidade alta dá espumas mais rígidas (mais reticulação) e funcionalidade menor dá espumas mais flexíveis (menos reticulação).

Como descrito acima, os polióis de polióis biofundamentados podem ser preparados a partir da ozonólise de óleos vegetais (ou gordura animal) tal como óleo de soja na presença de "polióis primários" tal como glicerina, propileno glicol, monossacarídeos, ou derivados de monossacarídeos tal como sorbitol. O estágio da temperatura ambiente este processo é geralmente seguido por um estágio de refluxo que completa a reação total. Embora não desejando ser ligado pela teoria, o mecanismo do processo é acreditado envolver a dissociação do intermediário de molozonida nos óxidos de aldeídos e carbonila que são capturados pelos polióis primários para gerar intermediários de hidroperóxido de acetal e alcóxi, respectivamente. O processo produz uma mistura de produtos hidroxilados que são derivados da clivagem das ligações duplas nos óleos vegetais (ou gordura animal) para produzir intermediários (óxidos de carbonila e aldeídos) que reagem com glicerina ou outros polióis primários para produzir principalmente monoglicerídeos de diglicerídeos nos átomos de carbono das ligações duplas originais.

Quando o poliol primário é glicerina, os hidroperóxidos de acetal e alcóxi são convertidos pelo ozônio aos polióis de glicerídeo de éster. Quando os polióis primários tal como glicerina são utilizados nas concentrações relativamente altas, apenas um dos grupos de hidroxila de glicerina são capturados de modo que 1-monoglicerídeos são principalmente formados. Entretanto, se a glicerina é usada nas concentrações relativamente

baixas, estes 1-monoglicerídeos ainda reagirão com os intermediários reativos especificados e serão convertidos as estruturas de diglicerídeo.

Outro processo que ocorre durante o estágio de refluxo é a transesterificação da estrutura de triglicerídeo nos locais de ácido graxo pelo poliol primário. Quando os solventes de éster de acetato são usados, "cobertura de acetato" também ocorre em uma maneira aleatória nos locais de álcool devido a transesterificação. Os produtos resultantes de todos estes processos durante a ozonólise de óleo de soja no acetato de etila quando a glicerina é o poliol primário são mostrados na Fig. 2.

Uma característica deste processo é que os solventes orgânicos apropriados são requeridos para co-solubilizar o óleo vegetal, derivado de óleo vegetal, poliol primário, ou poliol derivado de modo que estes intermediários reativos possam ser efetivamente aprisionados pelo poliol primário. Entretanto, deve ser vantajoso inventar um sistema livre de solvente para evitar os controles de engenharia extensivos que são requeridos para aliviar o risco de fogo e explosão significante bem como custos apresentados quando a passagem de ozônio/oxigênio através destes solventes orgânicos.

POLÍOIS A PARTIR DOS ÁCIDOS DE OXIDAÇÃO

Os métodos alternativos para preparar os polióis úteis para aplicações de poliuretano e poliéster foram desenvolvidos em que os derivados de ácidos graxos dos óleos biofundamentados (por exemplo, gordura animal ou óleos vegetais) são inicialmente submetidos a clivagem oxidativa de modo que substancialmente todos dos átomos de carbono nos ácidos graxos que originalmente compreendem as ligações duplas carbono-carbono são convertidos aos grupos de ácido carboxílico. O termo "ácidos graxos" incluem derivados dos ácidos graxos incluindo, mas não limitado a, ésteres de ácido graxo (incluindo álcoois de ésteres de ácidos graxos) e amidas de ácido graxo (incluindo álcoois de amida de ácidos graxos). Na clivagem oxidativa dos ácidos graxos derivados da gordura animal ou óleos

vegetais tal como óleo de soja, uma mistura de diácidos e monoácidos (denominados "ácidos de oxidação") são inicialmente produzidos. Estes ácidos incluem os ácidos azeláicos bifuncionais e ácidos malônicos e os ácidos monofuncionais propiônico, hexanóico, pelargônico (nonanóico), palmítico e esteárico. A Fig. 12 mostra os "ácidos de oxidação" monofuncionais ou bifuncionais individuais que serão formados a partir da clivagem oxidativa de ácidos graxos insaturados específicos observados na gordura animal típica e óleos vegetais. Deve ser notado que a gordura animal e óleos vegetais contém quantidades variáveis de ácidos graxos saturados de modo que aqui possa ser um ou mais ácidos graxos saturados em uma mistura. Os ácidos graxos saturados não serão submetidos a clivagem oxidativa, como indicado na Fig.12.

Estas misturas ácidas podem ser convertidas em polióis usando os métodos diferentes. Um é para esterificar estas misturas de ácido de oxidação com "polióis primários" tal como glicerina, outros polióis primários, ou misturas de polióis primários. Uma variável importante na preparação de "polióis secundários" pelo método de esterificação é a razão da concentração dos grupos de hidroxila total a concentração dos grupos de carboxila total. O termo "poliol secundário" também pode ser levado significar "produtos de polióis" que incorporam os polióis primários em sua formação. Com base nos princípios da polimerização administra a esterificação dos polióis com as misturas de poliácidos e monoácidos, razões de concentração relativamente alta dos grupos de hidroxila total aos grupos de carboxila total levarão as misturas de polióis secundários em que os polióis primários são principalmente mono-esterificados, os pesos moleculares são relativamente menores e os polióis secundários tem valores de hidroxila relativamente altos, como ilustrado na Fig. 13. Reciprocamente, as razões de concentração inferior dos grupos de hidroxila total a grupos carboxílicos totais (enquanto mantém um excesso dos grupos de hidroxila comparados aos grupos do ácido

carboxílico a fim de gerar polióis secundários) levarão as misturas de polióis secundários em que os polióis primários são principalmente di-esterificados, os pesos moleculares são altamente apreciáveis e os polióis secundários tem valores de hidroxila inferiores, como ilustrado na Fig. 14. A figura 14 também ilustra a limitação dos pesos moleculares de poliol de éster pela cobertura com dos ácidos carboxílicos monofuncionais e que a reticulação da cadeia é operativa devido a presença do poliol primário glicerina trifuncional. Um solvente pode ou não pode ser usado durante estas reações de esterificação. Pode ser visto que os ácidos monofuncionais presentes nos derivados de ácidos de oxidação dos ácidos graxos típicos servem como ácidos de terminação de cadeia que limitam o peso molecular de polióis secundários preparados sob as razões de concentração que favorecem pesos moleculares de poliol maior. Deste modo, a esterificação dos ácidos de oxidação produzidos a partir de uma variedade de fontes de ácido graxo com polióis primários é extremamente versátil e pode produzir uma faixa de polióis secundários com uma faixa de pesos moleculares e valores de hidroxila.

Um método industrial econômico para realizar a clivagem oxidativa dos ácidos graxos insaturados envolvidos em sua ozonólise oxidativa inicial sem o solvente em que os produtos ozonizados intermediários (ozonidas) ainda são oxidizados aos ácidos carboxílicos com o ar quente, oxigênio ou misturas destes como descrito na Patente U.S. N°. 2.813.113 e Pedido de Patente U.S. N°. 2007/0276165. Alternativamente, a ozonólise oxidativa dos ácidos graxos também pode ser realizado em solventes ("Ozonolyse of unsaturated fatty acids, R.G. Ackman, M.E. Retson, L.R. Gallay e F.A. Vandenheuvel, Canadian Journal of Chemistry, 1961, 39, 1956-1963). Os métodos alternativos para preparar os ácidos de oxidação a partir dos ácidos insaturados envolvem a oxidação com os seguintes oxidantes: sais de permanganato, permanganato de potássio na presença de éteres de crown, sais de dicromato, misturas de periodato de sódio e tetróxido

de rutênio e misturas de ácido periódico e permanganato (Advanced Organic Chemistry, M.B. Smith and J. March, 5° Edition, John Wiley & Sons, 2001, páginas 1525-1526)

Os candidatos adequados "polióis primários" incluem, mas não são limitados a, alditóis, tal como sorbitol (glucitol) e glicerina (propano-1,2,3-triol); pentaeritritol [2,2--bis(hidroximetil)propano-1,3-diol]; trimetilolpropano [2-etil-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol]; neopentil glicol (2,2-dimetilpropano-1,3-diol); 2-metilpropano-1,3-diol; 1,4-butanodiol; monoacetina; diacetina; propano-1,2-diol; propano-1,3-diol; etano-1,2-diol; monossacarídeos e dissacarídeos; e misturas destes.

Uma faixa de catalisadores do ácido Bronsted e Lewis pode ser utilizada para estas esterificações incluindo, mas não limitada a, ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido bromídrico, trifluoreto de boro, tricloreto de boro, hipofosfeto de sódio, hipofosfeto de cálcio, sais estânicos e estanosos incluindo seus cloretos (e haletos em geral), óxidos, carboxilatos e espécies de estanho modificado por orgânico tal como óxido de estanho de dibutila, dilaurato de estanho de dibutila, diacetato de estanho de dibutila e catalisadores de dicarboxilato de estanho dialquila em geral.

Uma variação do método acima é para esterificar os derivados de ácido de oxidação de gordura animal e óleos vegetais com mono-óis tal como metanol e então transesterificar a ácido de oxidação dos ésteres de alquila com polióis primários sob condições de concentrações de poliol primários relativamente baixa e relativamente alta para obter similares aos polióis secundários preparados quando diretamente a esterificação dos ácidos de oxidação com polióis primários usando as mesmas variações de concentração. Este método é mostrado nas Figs. 15A-B.

Uma variação no método mostrado na Fig. 12 é para realizar inicialmente os ésteres alquílicos de ozonólise direta ou especificamente os ésteres metílicos dos ácidos graxos (biodieseis). Este processo tornar-se

vantajoso de fato que os ésteres metílicos dos ácidos graxos geralmente tem os pontos de fusão inferiores do que os ácidos graxos correspondentes e deste modo podem ser mas prontamente mantido no estado líquido para facilitar a transferência do material antes de sofrer a clivagem oxidativa. A esterificação de azelato maior (C_9) éster/álcool e ácidos de oxidação monofuncionais e bifuncionais com um mono-ol dão o aumento da mistura mostrada dos ésteres monofuncionais e bifuncionais. A opção existe neste estágio para converter os polióis secundários de peso molecular maior ou menor para utilizar as razões maiores ou menores dos polióis primários tal como glicerina como mostrado na Fig. 16.

É bem conhecido que os polióis de ésteres podem estar preparados a partir da esterificação de diácidos individuais com polióis primários tal como glicerina. Entretanto, seu conhecimento, os polióis secundários de cadeia curta que devem ser derivados da esterificação de qualquer diácido individual sob condições das concentrações primárias de poliol relativamente altas ou concentrações primárias de poliol relativamente baixas não sendo usadas para aplicações de poliuretano. Além disso, temos demonstrado que não existe a necessidade de fracionar a mistura dos ácidos de oxidação individual produzidos a partir dos ácidos graxos derivados da gordura animal ou óleo vegetal na preparação de polióis secundários que produzem espumas de poliuretano de alto desempenho e revestimentos. Não sendo requerido para fracionar os ácidos de oxidação derivados para estas aplicações representando uma vantagem econômica e econômico significante para a invenção corrente. Além disso, a presença de monoácidos na mistura de ácido de oxidação fornece uma maneira para controlar os pesos moleculares dos polióis secundários para fornecer as resttrições desejadas nas viscosidades de polióis secundários.

A invenção corrente pode fornecer uma ou mais vantagens específicas ou diferenças na ozonólise fundamentada em solvente dos ácidos

graxos na presença de polióis primários descritos no WO 2007/027223, (Pedido Serial N°. U.S. 2006/016022) depositado em 26 de Abril de 2006, intitulado Methods For Production Of Polyols From Oils And Their Use In The Production Of Polyesters And Polyurethanes. Um é que os polióis secundários produzidos pela invenção corrente geralmente os pesos moleculares maiores do que os polióis secundários produzidos pela ozonólise fundamentada em solvente sob condições de concentração primário de poliol inferior. Também, se desejado, os diácidos de produto e monoácidos podem ser fracionados pela destilação. Este deve permitir a formação dos dióis de poliéster de peso molecular alto pela esterificação dos diácidos com polióis primários bifuncionais enquanto evita os efeitos de terminação de cadeia causada pela presença de monoácidos. Este deve levar a formação de polióis secundários com separação aumentada entre os grupos terminais de hidroxila que podem fornecer as vantagens de aplicações de espuma de poliol flexível. Outra vantagem é que a ozonólise oxidativa requer apenas um mol de ozônio pela ligação dupla de mol versus 2 mols de ozônio por mol de ligação dupla na ozonólise fundamentada em solvente. A outra vantagem é que a ozonólise oxidativa livre de solvente é correntemente realizada na indústria e existe riscos significantemente menores neste processo comparado a passagem das misturas de ozônio e oxigênio através dos solventes inflamável.

Outra variação deste método envolve a esterificação inicial da mistura de ácido de oxidação obtidos a partir da clivagem oxidativa com mono-óis tal como metanol para formar seus ésteres alquílicos do ácido de oxidação e então para amidificar a mistura dos ésteres alquílicos monofuncionais e bifuncionais com álcoois de amina tal como mostrado na Fig. 17. Nesta maneira, a mistura de poliol resultante será compreendida exclusivamente da funcionalidade de álcool primário altamente reativo. Um método alternativo para obter a mesma mistura dos ésteres alquílicos monofuncionais e bifuncionais é para iniciar com os ésteres alquílicos dos

ácidos graxos como mostrado na Figura 16.

Outra variação envolve a clivagem oxidativa dos álcoois de amida de ácido graxo para preparar uma faixa de ácidos de hidroxiamida (especificamente ácidos de beta-hidroxietilamida) como o maior componente em combinação com os diácidos e monoácidos. O valor de funcionalidade de betaidroxietilamida é que este fornece os grupos de hidroxila primários que são cerca de 30 vezes mais reativos nas reações de esterificação do que os grupos de hidroxila primários normais. Deste modo, estes grupos de hidroxila nos ácidos de beta-hidroxietilamida acelerarão as taxas de esterificação totais da mistura de relação representativa com ácidos carboxílicos durante a esterificação total de ácidos de hidroxiamida, diácidos e monoácidos com polióis primários tal como glicerina como ilustrado na Figura 18. Este método envolve a amidificação inicial de óleos vegetais (ou gordura animal) tal como óleo de soja com alcanolaminas tal como dietanolamina ou N-alquiletanolamina e seguido pela ozonólise desta mistura dos álcoois de amida de ácido graxo para produzir álcoois de amida e os monoácidos e diácidos esperados.

Método geral para preparar os polióis de ésteres a partir dos ácidos de oxidação

Nos seguintes exemplos, as misturas de ácidos de oxidação monofuncionais e bifuncionais simulados foram usados para preparar os polióis de ésteres para testar nas espumas e aplicações de revestimentos. Uma mistura de ácido de oxidação simulado específico usado para preparar os polióis de ésteres foi a mistura predita para resultar a partir da ozonólise de óleo de soja oxidativa. Como mostrado na Tabela 4, esta composição específica foi calculada pela primeira determinação dos mols dos ácidos graxos individuais que compreendem os óleos de soja normais, calculando o número de mols de ácidos de ozônio específico serão obtidos de cada ácido graxo individual e determinando o percentual do peso total dos ácidos de ozônio individuais que serão obtidos se a ozonólise oxidativa foi realizada

nesta composição de óleo de soja. Os resultados similares foram obtidos usando misturas de ácidos de oxidação atuais para obter polióis que foram usados para preparar várias espumas e revestimentos.

Tabela 4

composição e produtos de ozonólise oxidativa de óleo de soja					
	% em peso	MW	mols	% em mol	
ácido constituinte					
óleico	22,7	282A6	0,0804	22,41	
linolêico	52,9	280,45	0,1886	52,59	
linolênico	8	278,43	0,0287	8,01	
palmitato	10,7	256,42	0,0417	11,63	
estearato	4,5	284,48	0,0158	4,41	
araquídico	0,6	312,53	0,0019	0,54	
beênico	0,5	340,58	0,0015	0,41	
		Total=	0,3587	100,00	
1 Mole SBO	**Moles**	**% em mol**	**MW**	**peso**	**% em peso**
azelato	0,8301	32,99	188,22	62,09	41,60
malonato	0,6861	27,27	104,06	28,38	19,01
hexanoato	0,5259	20,90	116,16	24,28	16,27
nonanoato	0,2241	8,91	158,24	14,09	9,44
propionato	0,0801	3,18	74,08	2,36	1,58
palmitato	0,1163	4,62	256,42	11,86	7,94
estearato	0,0441	1,75	284,48	4,99	3,34
araquidato	0,0054	0,21	312,53	0,66	0,45
beenato	0,0041	0,16	340,58	0,55	0,37
Total=	2,5162	100,00		149,26	100,00

Exemplo 16

Éster de poliol de valor alto de hidroxila (típicos para aplicação de espumas rígidas)

Os ácidos de ozônio simulados (como descrito acima) a partir da distribuição de óleo de soja de ácido graxo normal (223,73 g; 2,4046 mols de ácido carboxílico) foram misturados com glicerina (88,58 g; 0,9619 mols de glicerina; 2,8857 mols de OH), sorbitol (87,61 g; 0,4809 mols de sorbitol; 2,8854 mols de OH), triacetina (52,50 g; 0,2406 mols de triacetina) e hipofosfito de cálcio (11,31g) em um frasco de fundo redondo. A hidroxila a razão de ácido carboxílico desta composição é 2,40. A mistura foi inicialmente aquecida em uma temperatura interna de 140° C usando agitação magnética por 1,5 horas enquanto a coleta de água gerada durante a esterificação em um tubo Barrett. A fim de conduzir a esterificação para próxima finalização, a mistura foi então aquecida a 190° C por 5 horas sob

pressão atmosférica após no qual a pressão foi inferior em 3 horas a 45 Torr a 190° C e mantém por 11 horas. O óleo resultante foi dissolvido em 1 litro de acetonitrila, secado em sulfato de magnésio, filtrado através de um filtro adaptado bruto contendo celite e o solvente foi removido pela aplicação de pressão de 90 Torr a 60° C por 2,5 horas. Um peso final de 365,20 g de poliol foi obtido, resultando em um rendimento de 89,3 %. A análise de poliol revelou um valor de hidroxila (HV) de 376, valor ácido (AV) de 2,1, um maior pico de cromatografia de penetração em gel (GPC) (MP) a 917 e uma viscosidade a 25° C de 1160 cP.

Exemplo 17

Éster de poliol de valor de hidroxila brando (Típico para aplicações de revestimentos)

Anidro isobutírico (26,07 g; 0,1648 mols; 0,3296 mols ácido carboxílico equivalente) foi misturado com glicerina (71,18g; 0,7729 mols de glicerina; 2.3187 mols de OH) e hipofosfeto de cálcio (7,70 g) em um frasco de fundo redondo. A mistura foi levada a uma temperatura interna de 140° C por 1 hora usando agitação mecânica. Ácidos de ozônio simulados (como descrito acima) a partir da distribuição de óleo de soja de ácido graxo normal foram usados enquanto levam o ácido malônico devido a seu descarboxilação potencial (184,15g; 1,6861 mols de ácido carboxílico) e 2-metil-1,3-propanodiol (29,75g; 0,3301 mols de propanodiol; 0,6602 mols de OH) foram então adicionados ao frasco. A razão do ácido carboxílico a hidroxila desta composição foi 1,48. Usando um mecanismo de destilação de caminho curto, a mistura foi aquecida a uma temperatura interna de 140° C por 1 hora enquanto a coleta de água de esterificação. A fim de conduzir a esterificação a próxima finalização, a mistura foi então aquecida a 180° C por 5 horas na pressão atmosférica. A pressão foi inferior usando o aspirador a vácuo a 180° C e mantém por 4 horas seguido pelo aspirador a vácuo a 190° C por 1 hora. O óleo resultante foi filtrado armazenado através do filtro de membrana de

náilon 0,45 μm para remover o catalisador. Um peso final de 204,01 g de poliol foi obtido enquanto experimentado alguma perda durante a transferência e filtração. A análise de poliol revelou um valor de hidroxila (14V) de 186, valor ácido (AV) de 2,9, maior pico de cromatografia de penetração em gel (GPC) (MP) a 1447 e uma viscosidade a 25° C de 529 cP.

Exemplo 18

Éster de poliol de valor de hidroxila baixo (Típico para aplicações de espumas flexíveis)

Anidro butírico (12,55g; 0,0793 mols; 0,1586 mols de ácido carboxílico) foi misturado com glicerina (55,90 g; 0,6070 mols de glicerina; 1,8210 mols de OH) e hipofosfeto de cálcio (6,56 g) em um frasco de fundo redondo. A mistura foi levada a uma temperatura interna de 140° C por 1 hora usando agitação mecânica. Os ácidos de ozônio simulados (como descrito acima) a partir da distribuição de ácido graxo normal foram usados enquando conduz o ácido malônico devido a sua descarboxilação potencial (185,34 g; 1,7004 mols de ácido carboxílico) e 2-metil-1,3-propanodiol (9,81 g; 0,1088 mols de propanodiol; 0,2176 mols de OH) foram então adicionados ao frasco. A razão de ácido carboxílico a hidroxila desta composição foi 1,10. Usando um mecanismo de destilação de caminho curto, a mistura foi aquecida em uma temperatura interna de 140° C por 1 hora enquanto a coleta de água de esterificação. A fim de conduzir a esterificação próxima a finalização, a mistura foi então aquecida a 180° C por 5 horas na pressão atmosférica. A pressão foi inferior usando aspirador a vácuo a 180° C e mantém por 4 horas seguido pelo aspirador a vácuo a 190° C por 1 hora e 195° C por 4 horas. O óleo resultante foi dissolvido em acetato de etila a 250 mL e filtrado através de filtro de membrana de náilon 0,45 para remover o catalisador. O solvente foi então removido pela aplicação de um vácuo de 90 Torr a 60° C para obter um peso final de 194,98 g de poliol enquanto experimenta alguma perda durante a transferência e filtração. A análise de poliol revelou um valor de

hidroxila (HV) de 73,2, valor ácido (AV) de 0,63, um maior pico de cromatografia de penetração em gel (GPC) (MP) a >8500 e uma viscosidade a 25° C de 2252 cP.

Tabela 5 ilustra o típico éster de poliol de hidroxila e pesos moleculares GPC obtidos por três faixas de razões de ácido/hidroxila.

Tabela 5

Típicas Propriedades De Poliol			
razões OH/ácido	>1-1,1	1,2-1,9	>2,0
valores de hidroxila	20-170	170-290	290+
MP de peso molecular	>2500	1100-2500	100-1100

Exemplo 19

Desempenhos de ésteres de poliol nas aplicações de poliuretano

Os dados apresentados na tabela 6 mostram que um poliol de valor alto de hidroxila do Exemplo 16 dá uma espuma rígida de poliuretano de alta qualidade que tem propriedades similares como uma espuma rígida de poliuretano rígido formulado a partir do poliol comercial (Jeffol SG 360). As espumas rígidas são principalmente usadas nas aplicações de isolamento térmico.

Tabela 6

Poliol De Espuma Rígida	espuma a partir do poliol comercial	espuma a partir do poliol do exemplo 16
Jeffol SG 360	20	0
espuma rígida de poliol (exemplo16)	0	16
glicerina	0	4
% Em Poliol (Exemplo 16)	0	100
índice de isocianato	1,05	1,05
densidade livre de aumento, pcf	2,50	2,40
comentários	sem contração a 120 C	sem contração a 120 C
força de compressão @ rendimento, psi (6,9 KPa)	27,8±5,1	25,211,8
esforço de compressão @ rendimento, psi (6,9 KPa)	3,5±0,2	3,5±0,3

Os dados apresentados na tabela 7 mostram um dado de desempenho de um poliol de valor de hidroxila baixo do Exemplo 18 usado para preparar as espumas flexíveis de poliuretano comparados a uma espuma flexível de poliuretano preparado a partir do poliol de espuma flexível comercial (Poli G 85-29). Pode ser visto que estes dois polióis tem propriedades similares enquanto o poliol da presente invenção tem elasticidade inferior do que a espuma flexível obtida dos polióis de espuma flexível comercial que indicam este poliol que tem uso potencial nas aplicações de espuma viscoelásticas (memória).

Tabela 7

poliol de espuma flexível	espuma de poliol comercial	espuma a partir o poliol do exemplo 18	espuma a partir o poliol do exemplo 18	espuma a partir o poliol do exemplo 18
Poly G 85-29	100	22,5	14,063	5,625
poliol de espuma flexível (exemplo 18)	0	5,625	14,063	22,5
% em poliol (exemplo 18)	0	20	50	80
índice de isocianato	0,98	0,98	0,98	0,98
propriedades				
densidade livre de aumento, pcf	3,73	3,55	3,9	4,1
força tênsil, psi (6,9 kPa)	21,4±0,4	23,9±1,5	25,5±0,7	36,6±1,4
alongamento na quebra, %	184,1±11,1	125,0110,7	87,610,9	74,7±0,9
elasticidade, esfera (25,4 mm) religado	48,9±1,8	35A±1,8	21,4±0,9	14,111,6

Os dados apresentados na tabela 8 mostram que um poliol de valor de hidroxila médio do Exemplo 17 dão um revestimento de poliuretano de alta qualidade que fornece uma combinação das propriedades de revestimento desejáveis.

Tabela 8

resultados de revestimento	revestimento 1	revestimento 2	revestimento 3
polióis de revestimento (exemplo 17)	2,5	2,55	2,07
% em poliol (exemplo 17)	100	100	100
dilaurato de dibutilestanho	0,02	0,02	0,02
tonolato HDT-LV2	1,62	1,8	0,5
Desmodur L67BA	O	O	2,4
NCO:OH	1,1	1,20	1,10
dureza de lápis	B	HB	2H
brilho 20°:60°	93,5:105,2	89,5:113,4	99,1:117,8
fricções duplas de metil etil cetona	50+	38	50+
todos os revestimento foram aquecidos por 30 minutos a 180° C e tiveram 2 mils de espessura em aço			

Enquanto as formas da invenção neste divulgado constitui presentemente as formas de realização preferidas, muitas outras são possíveis. Não é pretendido neste mencionar todas das formas equivalentes possíveis ou ramificações da invenção. Será entendido que os termos usados neste são meramente descritivos, antes do que limitantes e que várias mudanças podem ser feitas sem divergir a partir do espírito do escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para produzir um poliol, caracterizado pelo fato de que compreende:

clivar oxidativamente um ácido graxo livre biofundamentado insaturado de modo que, substancialmente todas as ligações duplas de carbono-carbono sejam convertidas a grupos de ácido carboxílico para formar uma mistura de monoácidos e diácidos; e

esterificar uma mistura de monoácidos e diácidos com um poliol para formar um produto poliol ou com um monoálcool para formar um éster alquílico de ácido carboxílico; e

para o éster alquílico de ácido carboxílico, pelo menos um de:

amidificar a mistura de ésteres alquílicos de ácido carboxílico; ou

transesterificar a mistura de ésteres alquílicos de ácido carboxílico com um poliol.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que ainda compreende amidificar o produto poliol.

3. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o produto poliol ou o éster alquílico de ácido carboxílico é amidificado com um álcool de amina.

4. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que ainda compreende transesterificar o produto poliol com um poliol.

5. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ácido graxo é oxidativamente clivado por ozonólise oxidativa.

6. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ácido graxo é oxidativamente clivado na ausência de um solvente.

7. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ácido graxo é oxidativamente clivado na presença de um

solvente.

8. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que ainda compreende fracionar a mistura de ácidos de oxidação antes de esterificar o ácido de oxidação.

9. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que uma taxa de uma concentração de grupos hidroxila totais a uma concentração de grupos carboxila na mistura inicial de ácido de oxidação com o poliol está em uma faixa de cerca de 1,01 a cerca de 1,1.

10. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que uma taxa de uma concentração de grupos hidroxila totais a uma concentração de grupos carboxila na mistura inicial de ácido de oxidação com o poliol está em uma faixa de cerca de 1,2 a cerca de 1,9.

11. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que uma taxa de uma concentração de grupos hidroxila totais a uma concentração de grupos carboxila na mistura inicial de ácido de oxidação com o poliol está em uma faixa de cerca de 2 a cerca de 12.

12. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ácido de oxidação é esterificado na presença de um catalisador.

13. Método de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o catalisador é ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido bromídrico, trifluoreto de boro, tricloreto de boro, hipofosfito de sódio, hipofosfito de cálcio, sais estanosos, sais estânicos ou combinações destes.

14. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ácido de oxidação é esterificado com o poliol e em que o poliol é um alditol, sorbitol, 1,4-butanodiol, glicerina, monoacetina, diacetina, pentaeritritol, trimetilolpropano, neopentil glicol, 2-metilpropano-1,3-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, etano-1,2-diol, monossacarídeo, dissacarídeo ou misturas destes.

15. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ácido de oxidação é esterificado na presença de um solvente.

16. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ácido de oxidação é esterificado na ausência de um solvente.

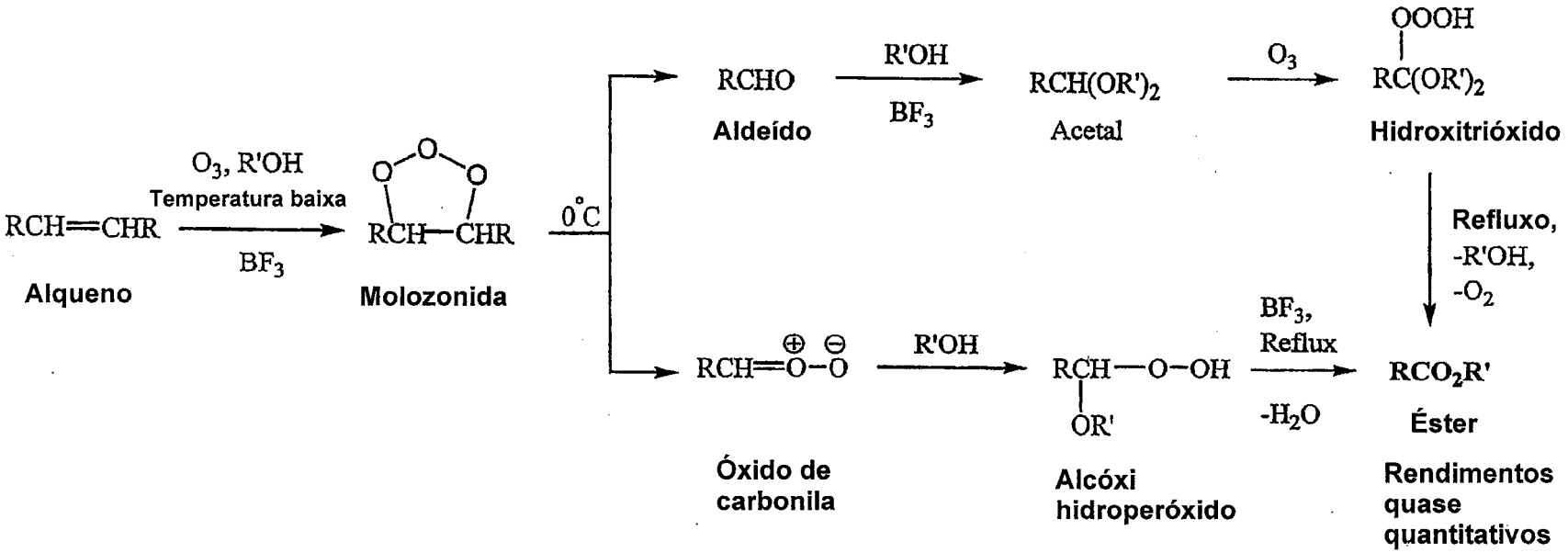
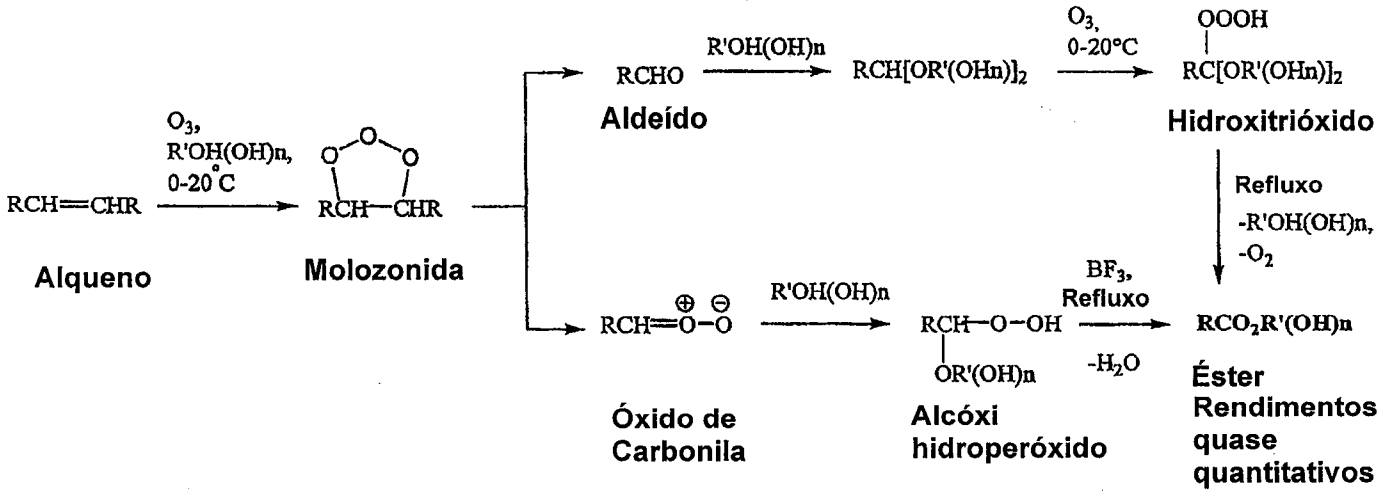

RCH=CHR
Alqueno
O3, R'OH
Temperatura baixa
BF3
Molozonida
0°C
RCHO
Aldeído
R'OH
BF3
RCH(OR')2
Acetal
O3
OOOH
RC(OR')2
Hidroxitrióxido
Refluxo,
-R'OH,
-O2
RCO2R'
Éster
Rendimentos
quase
quantitativos
BF3,
Reflux
-H2O
RCH—O—OH
OR'
Alcóxi
hidroperóxido
R'OH
RCH=O–O
Óxido de
carbonila

FIGURA 1



Notas: BF3 é tipicamente usado como catalisador na reação do aldeído com R'OH(OH)n no caminho superior

o produto final é tipicamente um éster poliol RCO2R'(OH)n.

FIGURA 2

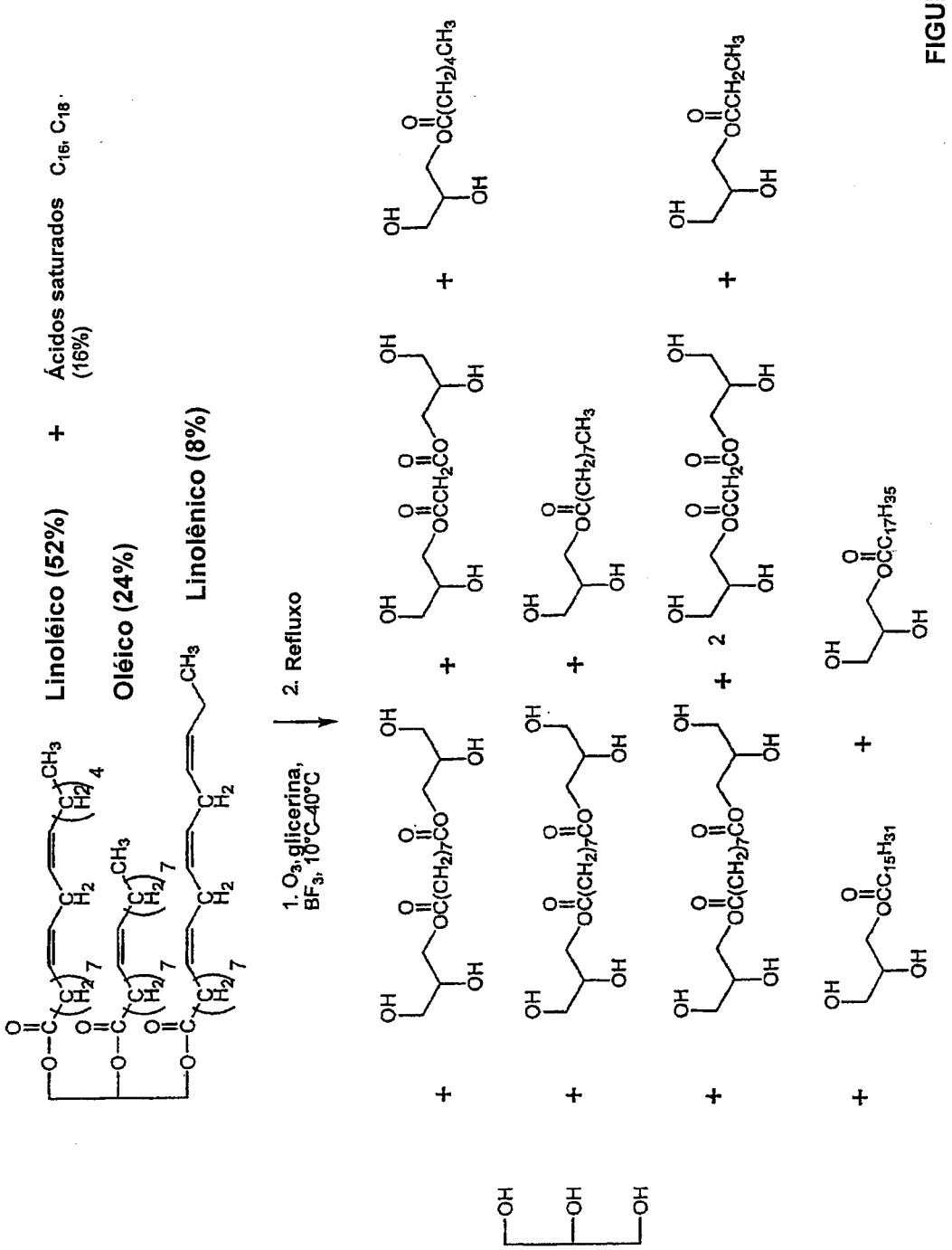

Linoléico (52%)
+
Ácidos saturados (16%) C_{16}, C_{18}
Oléico (24%)
Linolênico (8%)
1. O_3, glicerina, BF_3, 10°C-40°C
2. Refluxo
2

FIGURA 3

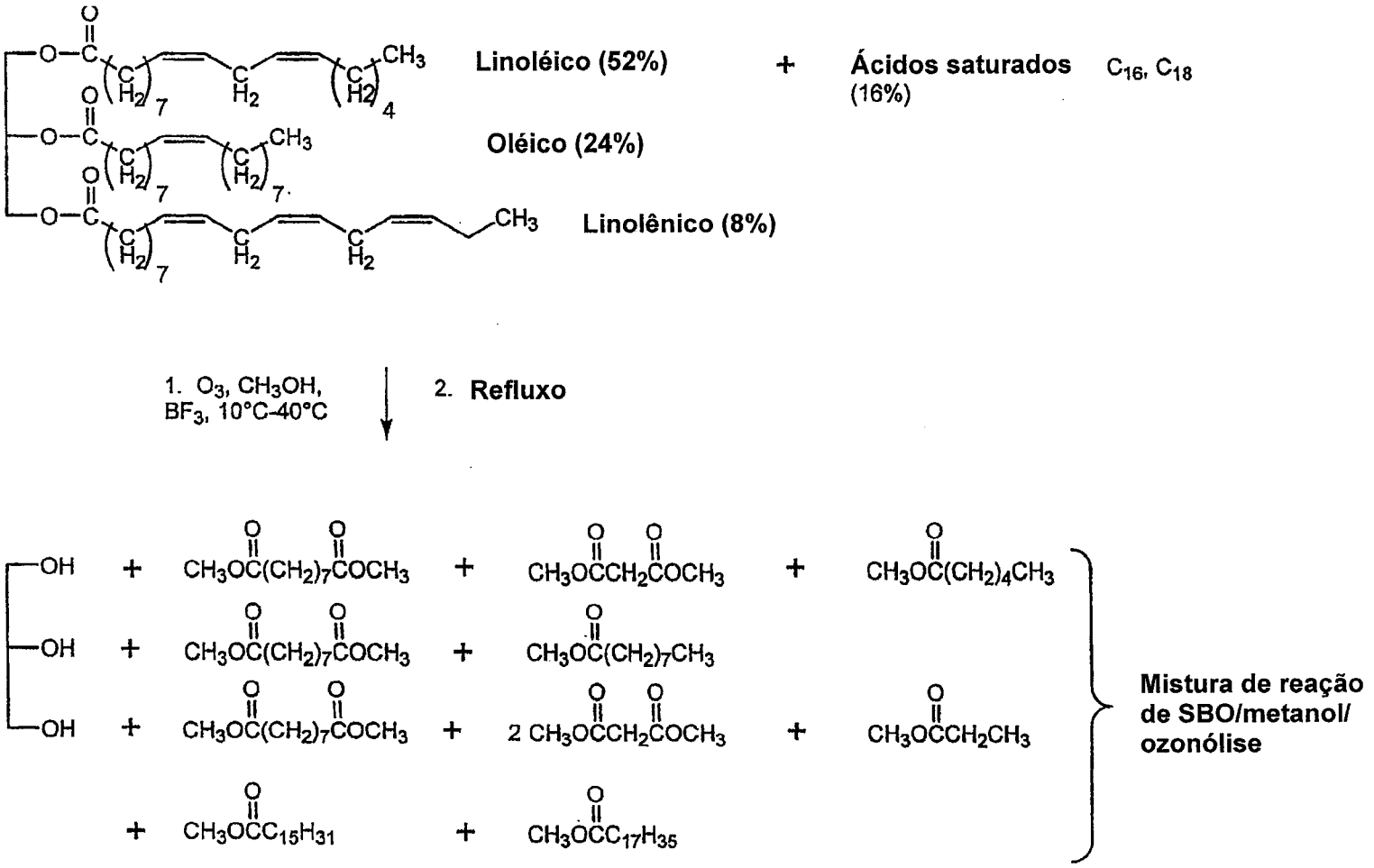

Linoléico (52%)
+
Ácidos saturados (16%)
C16, C18
Oléico (24%)
Linolênico (8%)
1. O3, CH3OH, BF3, 10°C-40°C
2. Refluxo
Mistura de reação de SBO/metanol/ ozonólise

FIGURA 4

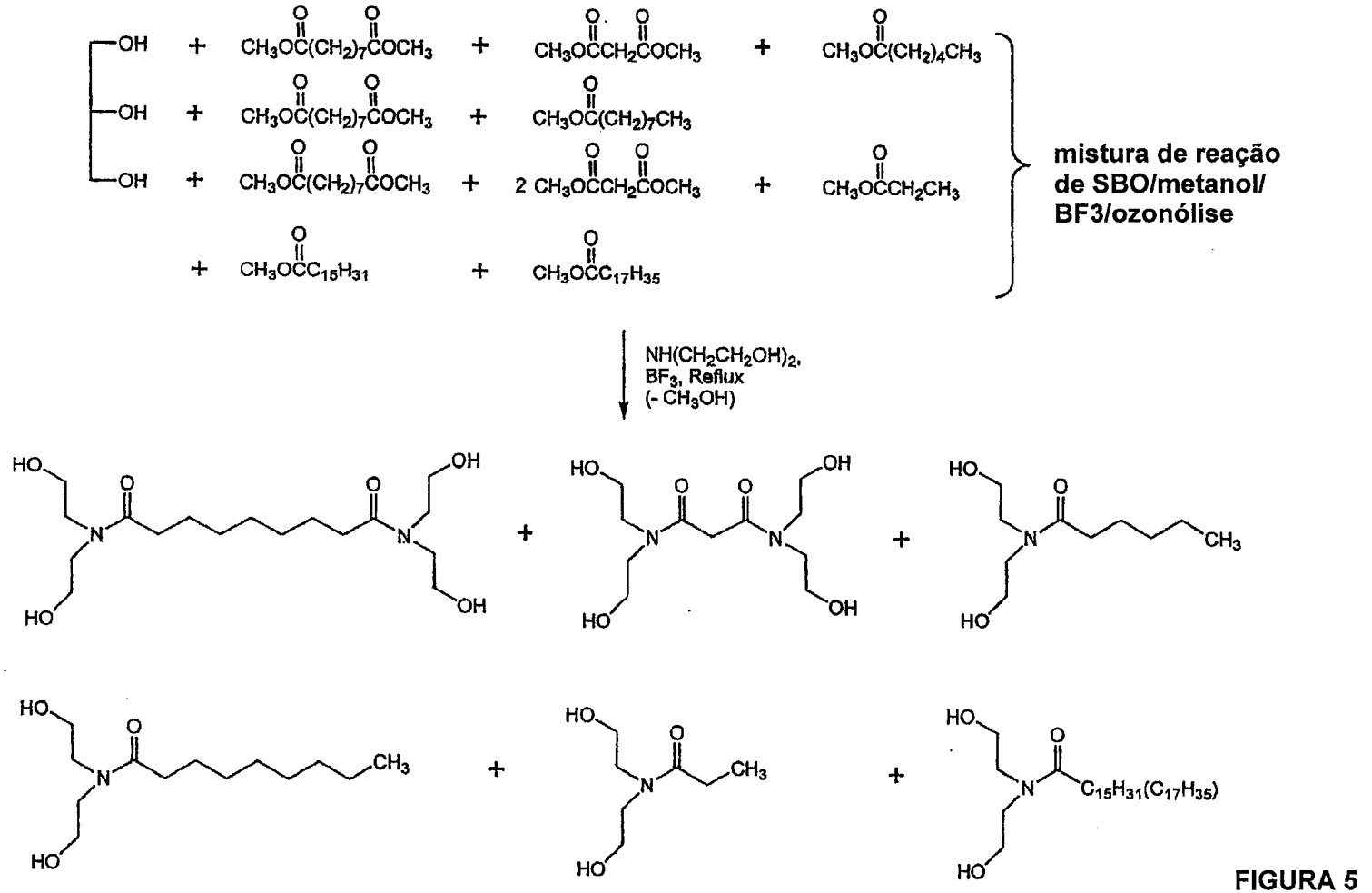
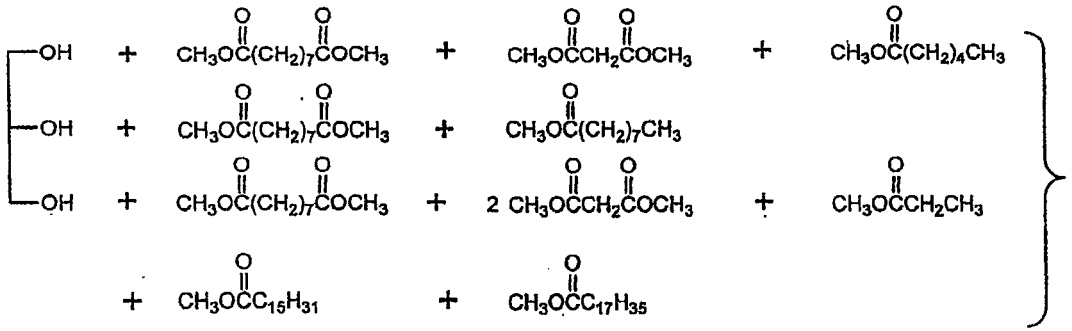

mistura de reação de SBO/metanol/ BF3/ozonólise
NH(CH2CH2OH)2, BF3, Reflux (- CH3OH)

FIGURA 5



Mistura de reação de ozonólise/transesterificação de óleo vegetal com metanol ou qualquer álcool (produtos derivados de metanol são mostrados)

Transesterificação com glicerol ou outro poliol (produtos de glicerídeo mostrados) usando-se catalisador de transesterificação apropriado

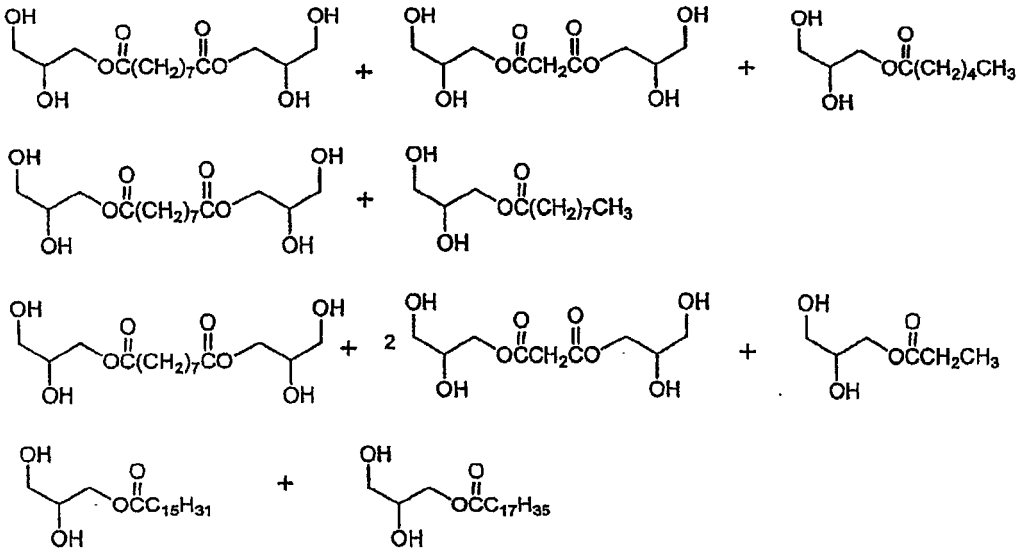


FIGURA 6

Amidificação direta de óleo de soja

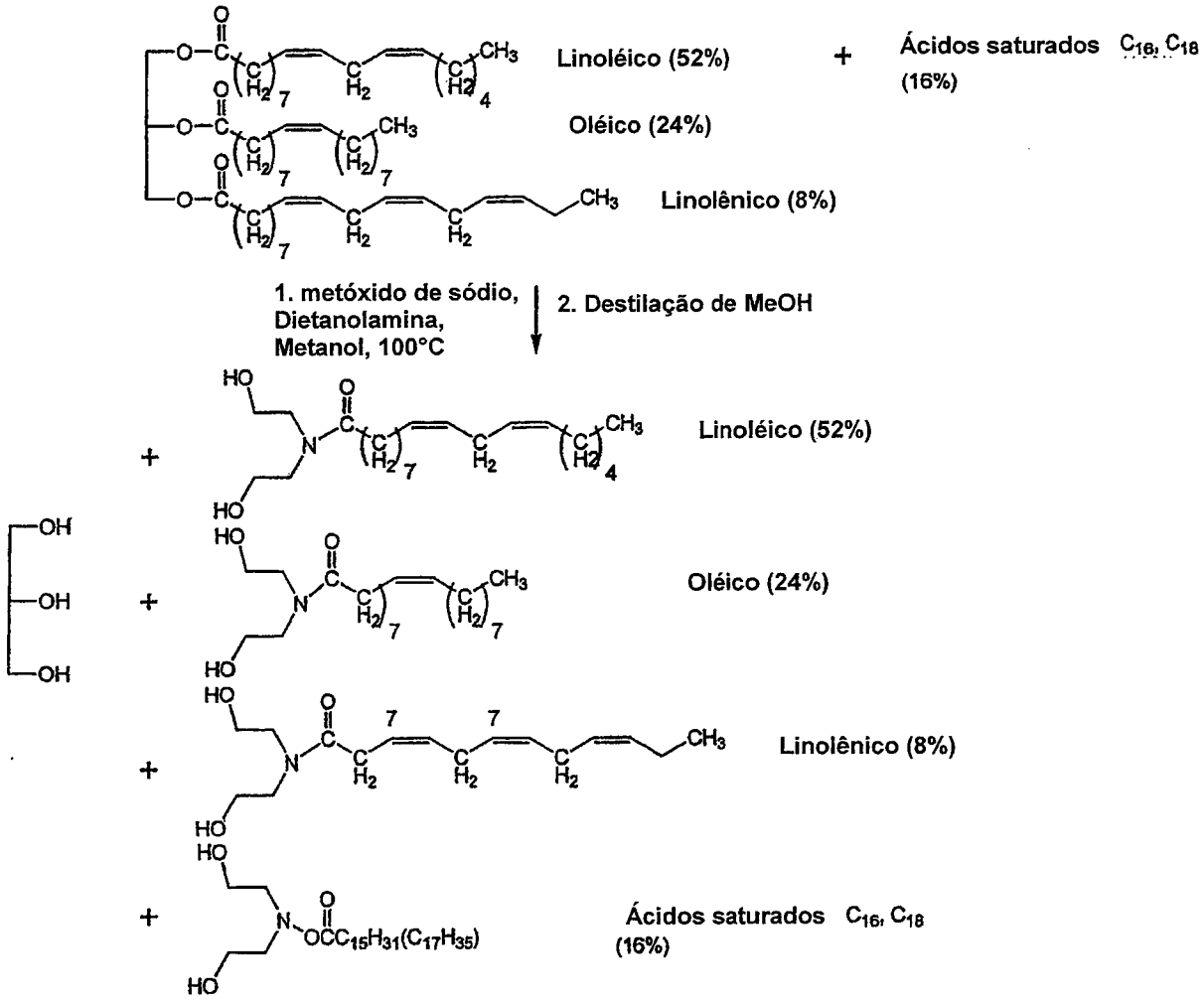


FIGURA 7

Transesterificação de óleo de soja

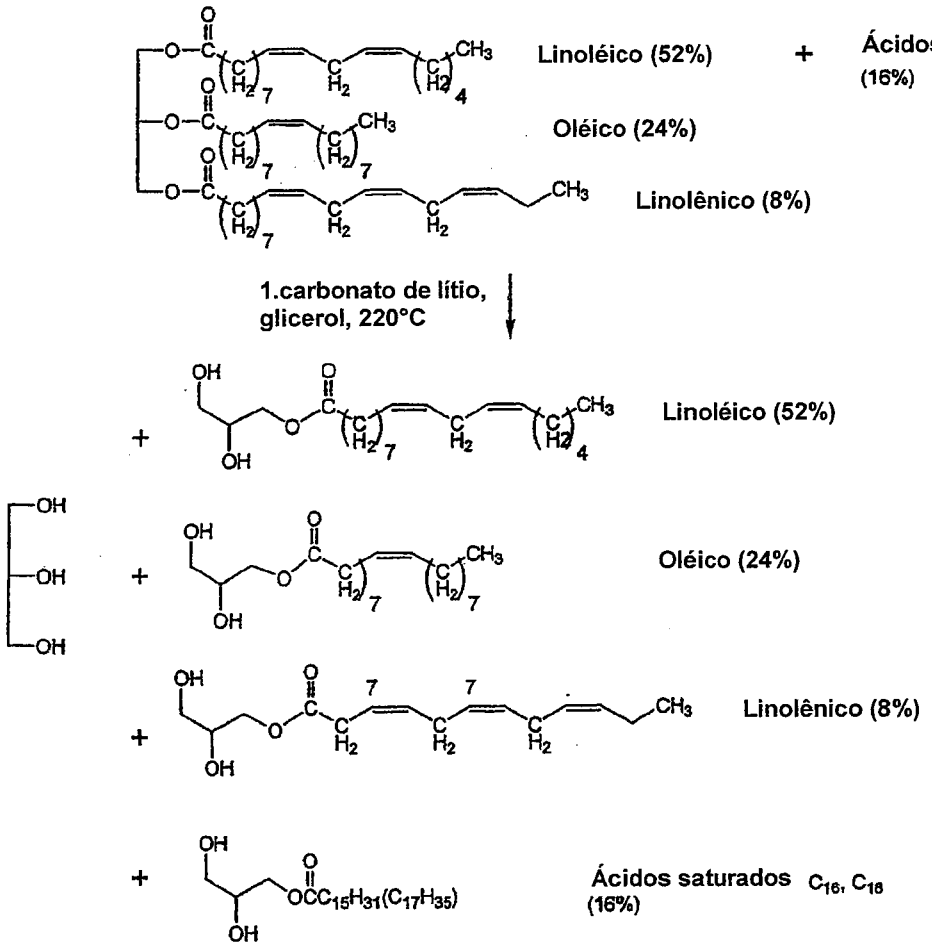
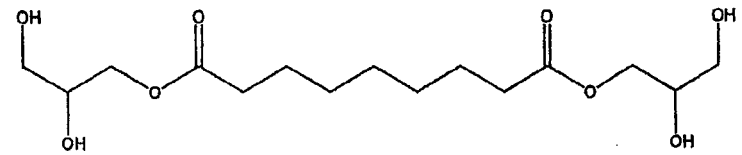


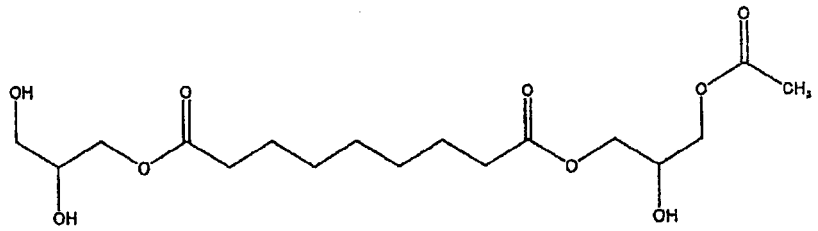
FIGURA 8

Componentes azeláicos principais (C9) em éster polióis e polióis mistos de óleo de soja



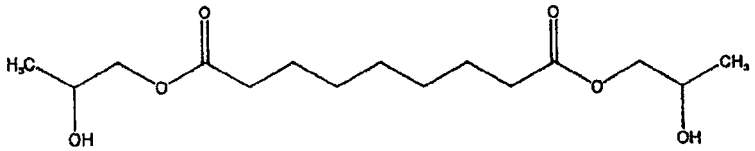
bis(1-Monoglicerídeo) azeláico
Funcionalidade = 4

A



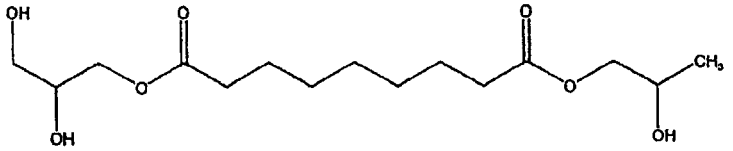
bis(1-Monoglicerídeo) azeláico coberto por acetato
Funcionalidade = 3

B



bis(éster de 1-propileno glicol) azeláico
Funcionalidade = 2

C

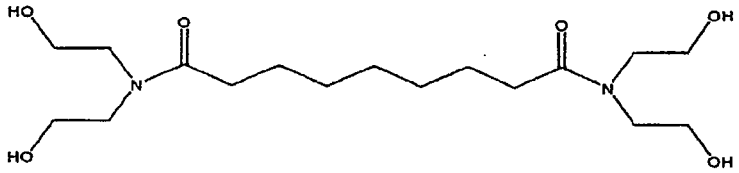


Éster de 1-Monoglicerídeo 1-Propileno glicol azeláico híbrido
Funcionalidade = 3

D

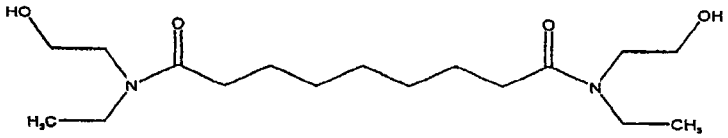
FIGURA 9

Polióis de amida azeláicos e polióis de amida híbridos



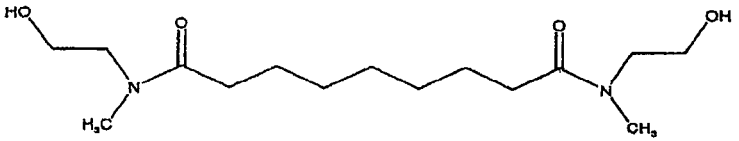
Bis(Dietanolamida) azeláico
Funcionalidade = 4

A



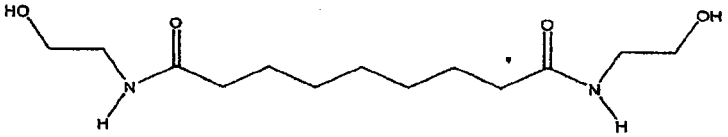
Bis(N-Etiletanolamida) azeláico
Funcionalidade = 2

B



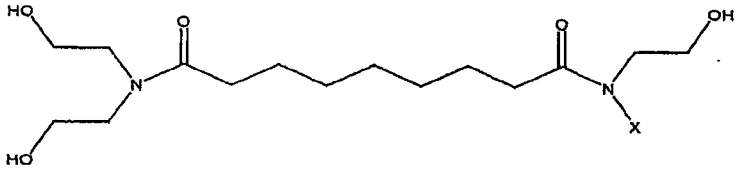
Bis(N-metiletanolamida) azeláico
Funcionalidade = 2

C



Bis(Etanolamida) azeláico
Funcionalidade = 2

D

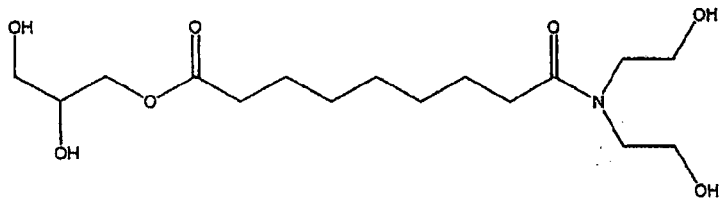


Dietanolamida azeláico híbrido XXX

E

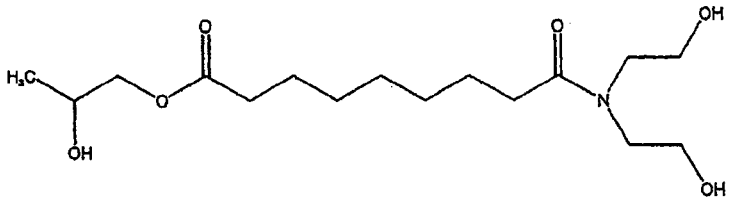
FIGURA 10

Éster de soja híbrido e polióis de amida



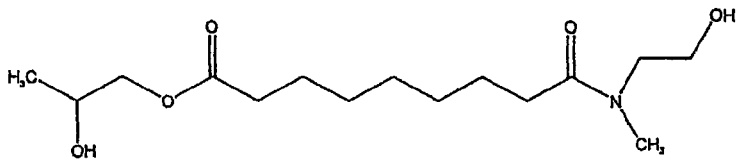
1-Monoglicerídeo Dietanolamida azeláico híbrido
Funcionalidade = 4

A



dietanolamida de éster de 1-propileno glicol azeláico híbrido
Funcionalidade = 3

B

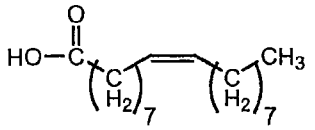


1-Propileno glicol N-Metiletanolamida
Funcionalidade = 2

C

FIGURA 11

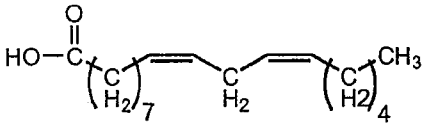
Figura 12: Ácidos de oxidação específica formados pela clivagem oxidativa de ácidos graxos



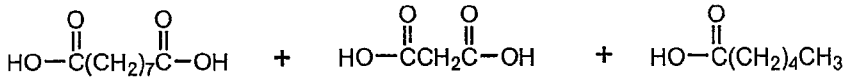
Ácido oléico



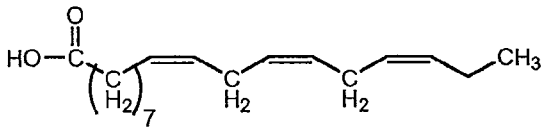
Ácido azeláico **Ácido pelargônico (ácido nonanóico)**



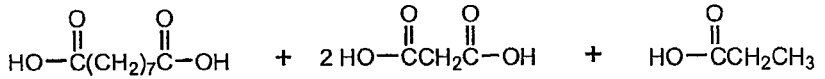
Ácido linolênico



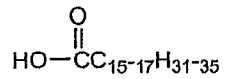
Ácido azeláico **Ácido malônico*** **Ácido propiônico**



Ácido linolênico



Ácido azeláico **Ácido malônico*** **Ácido propiônico**



Ácidos palmítico ou esteárico (saturados)

Sem mudança

*** O ácido malônico descarboxilará para formar o ácido acético e dióxido de carbono se as temperaturas de reação excederem cerca de 90° C.**

Figura 13: clivagem oxidativa de componentes de ácido graxo típicos para a formação de ácidos de oxidação seguido por esterificação com glicerina sob razões de hidroxila/carboxila relativamente altas

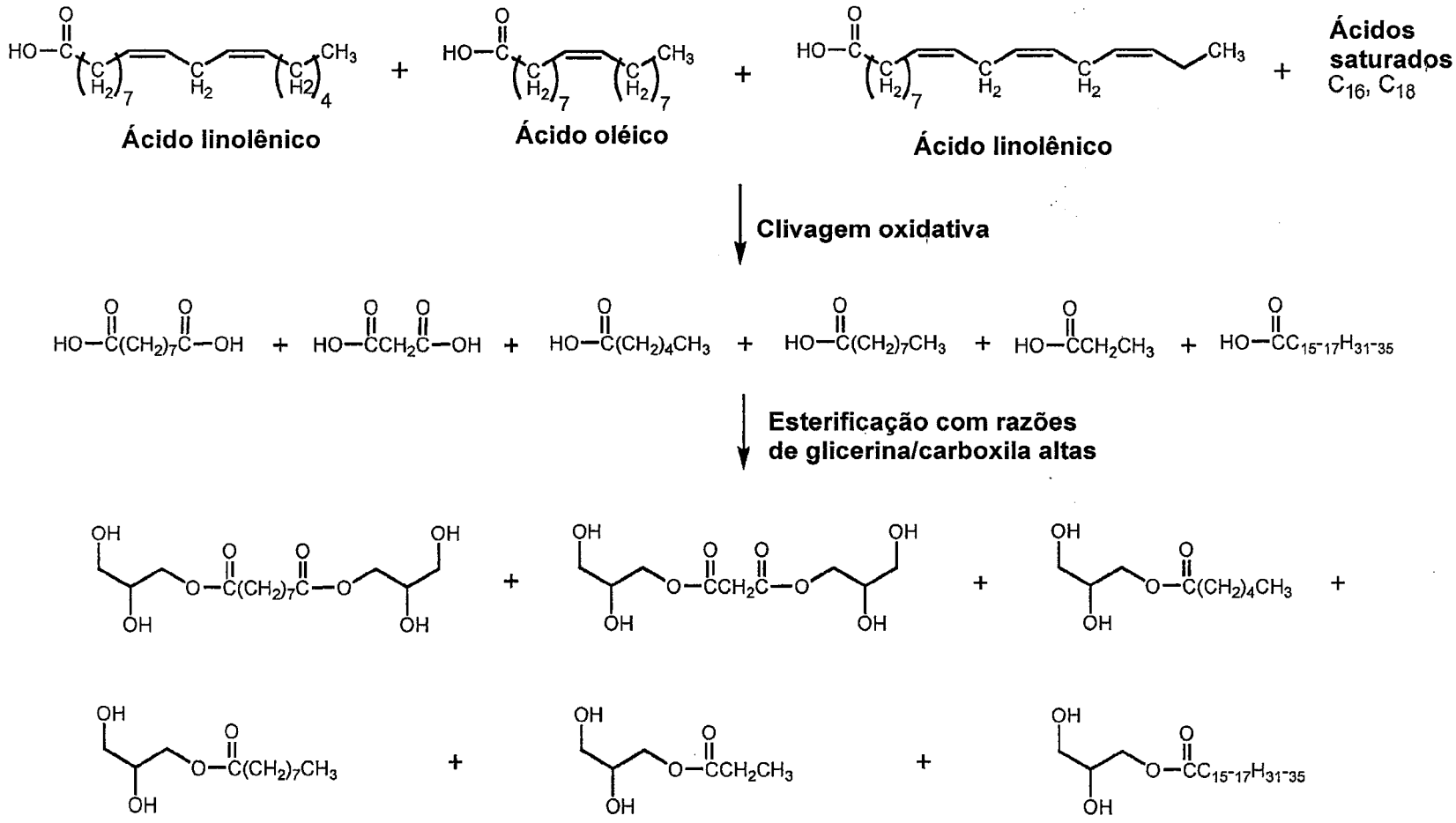


Figura 14: polióis de produto formados a partir da esterificação de ácidos de oxidação derivados de ácido graxo com glicerina sob razões de hidroxila/carboxila relativamente baixas que apresentam cobertura com ácidos monofuncionais e reticulação que envolve glicerina

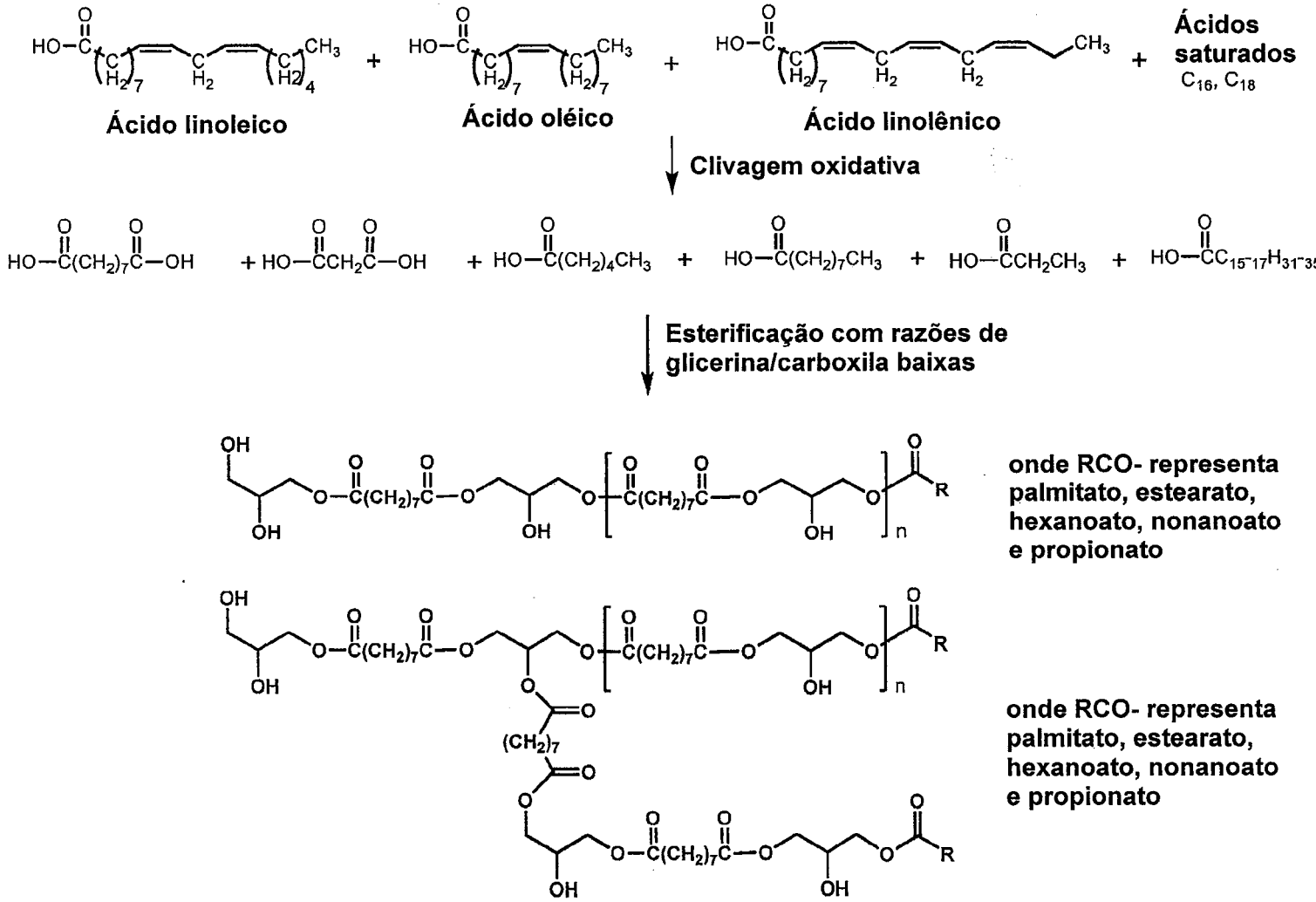


Figura 15A: Clivagem de ácidos graxos para formar ácidos de oxidação seguido pela esterificação com metanol e transesterificação com glicerina sob razões de hidroxila/carboxila relativamente altas

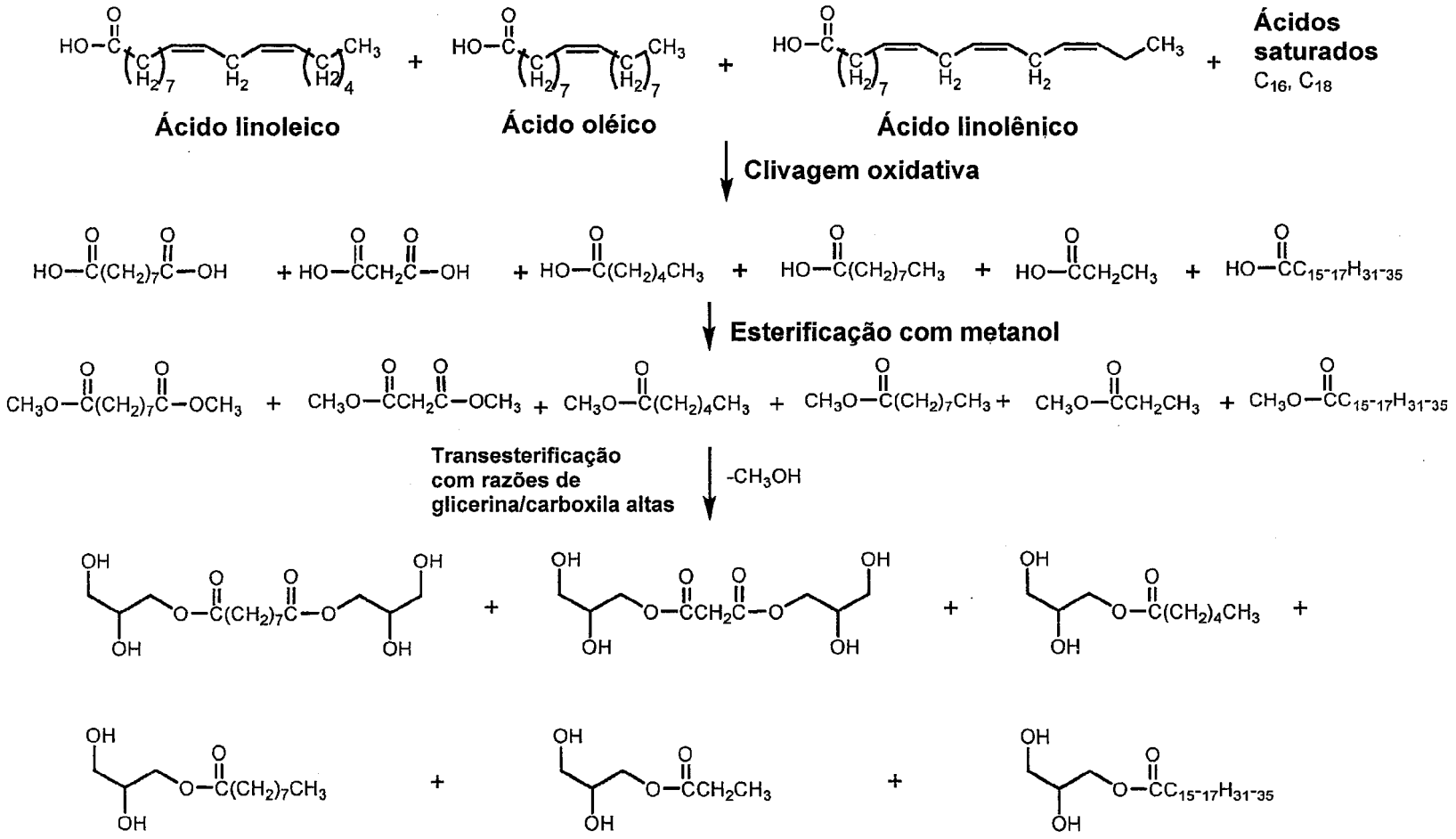


Figura 15B: clivagem oxidativa de ácidos graxos para formar ácidos de oxidação seguidos pela esterificação com metanol e transesterificação com glicerina sob razões de hidroxila/carboxila relativamente baixas

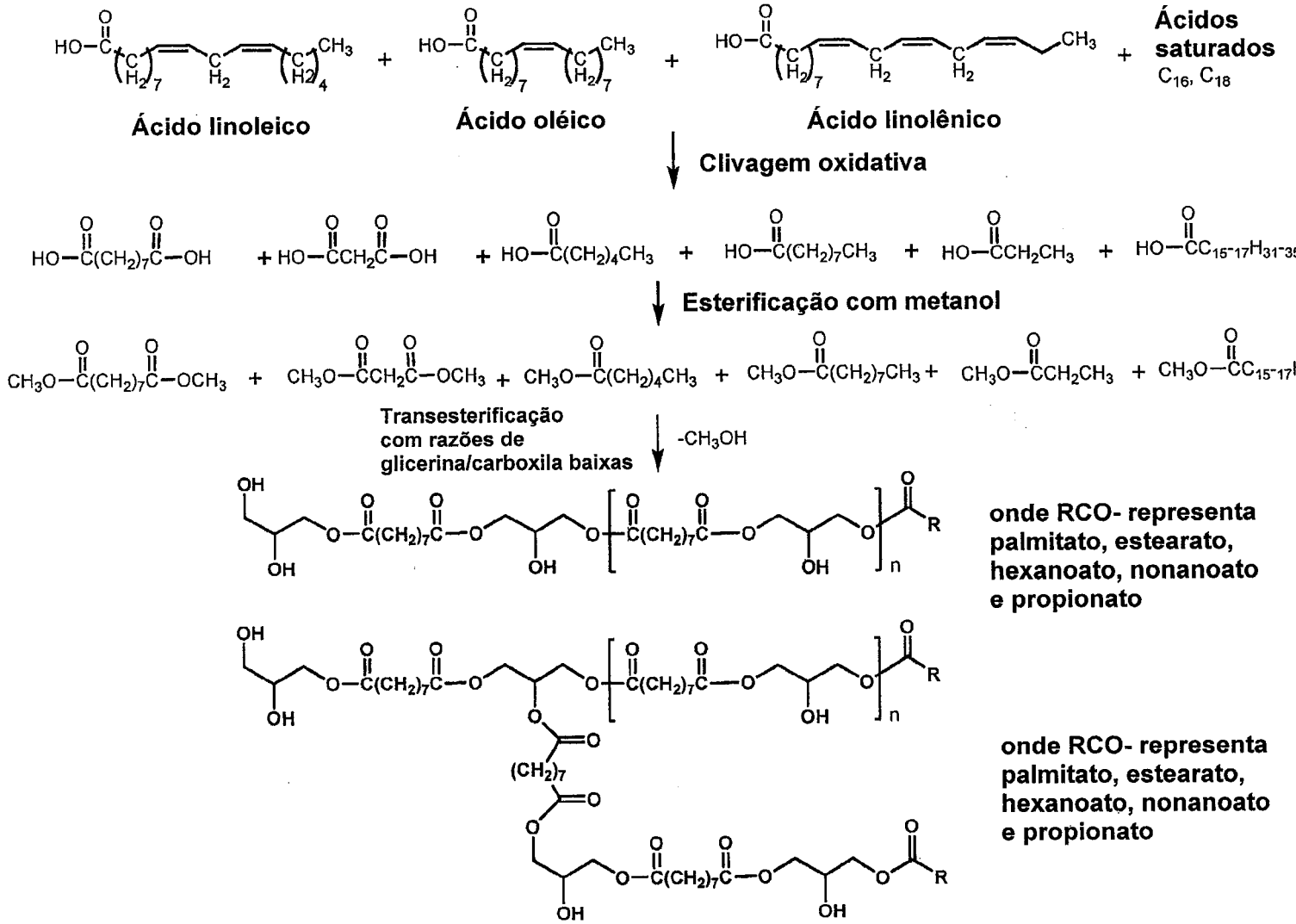


Figura 16: clivagem oxidativa de ésteres metílicos de ácidos graxos seguido pela esterificação com metanol e transesterificação com glicerina sob razões de hidroxila/carboxila relativamente altas

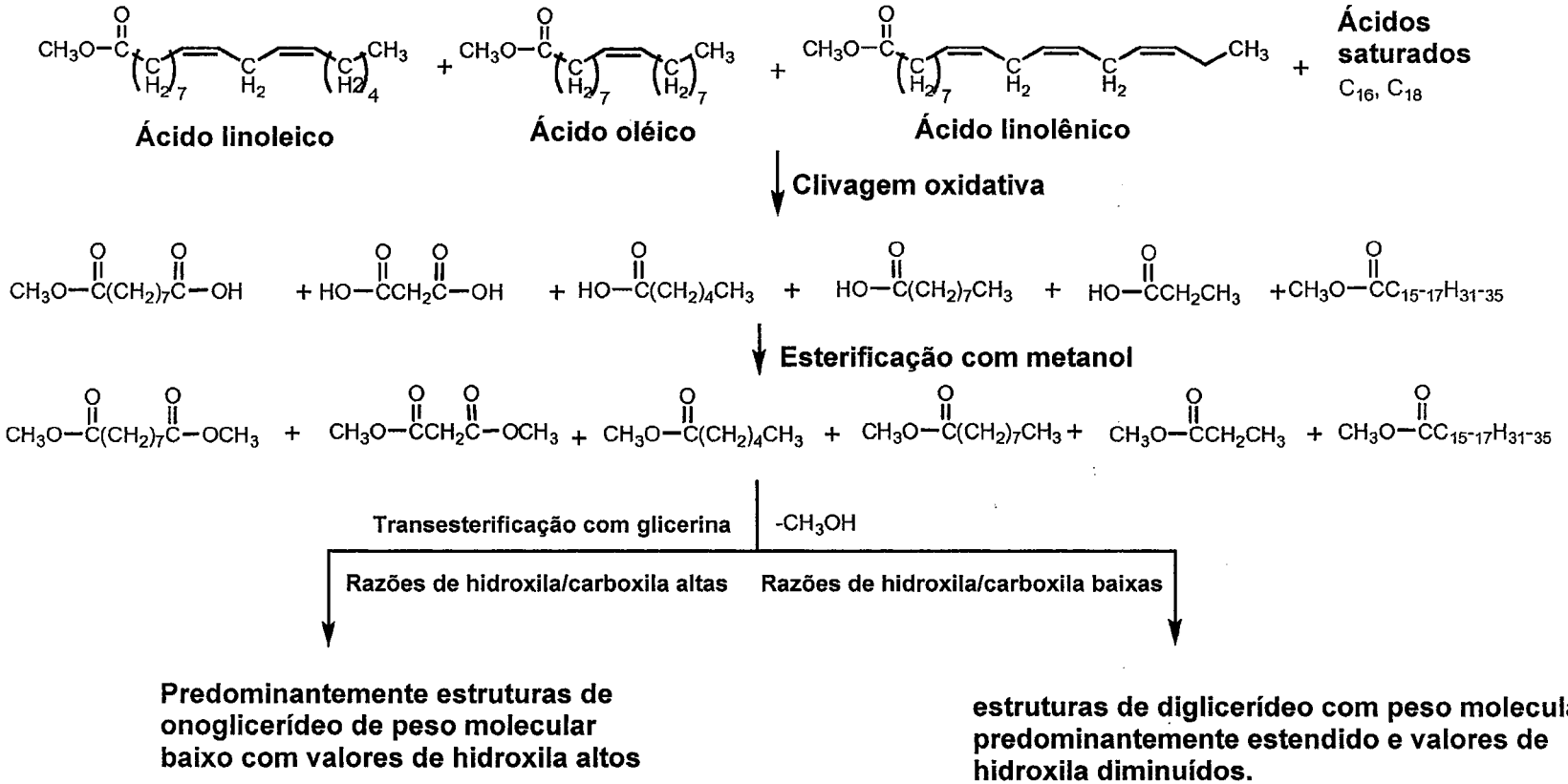


Figura 17: clivagem oxidativa de componentes de ácido graxo típicos para formar ácidos de oxidação seguido pela esterificação com metanol e amidificação com dietanolamina

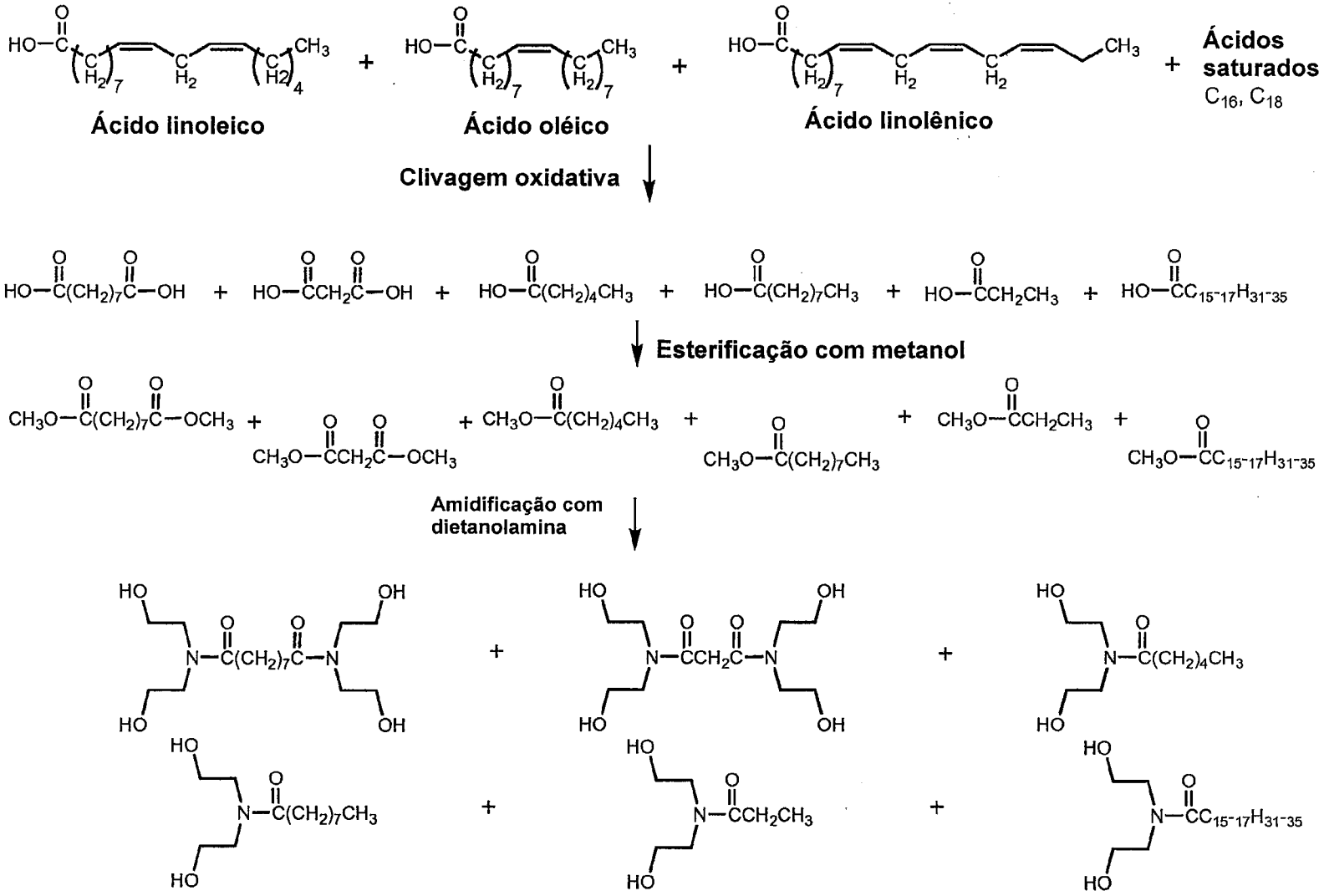


Figura 18: Amidificação inicial de triglicerídeos ou ácidos graxos seguido pela clivagem oxidatica e esterificaçãocom glicerina sob razões de hidroxila/carboxila relativamente baixas

