



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0923801-8 B1



(22) Data do Depósito: 31/12/2009

(45) Data de Concessão: 13/10/2020

(54) Título: MÉTODOS PARA PRODUZIR UM ÉSTER, E PARA PRODUZIR AMIDAS.

(51) Int.Cl.: C11C 3/00; C11C 3/04; C11C 3/06; C11C 3/10.

(30) Prioridade Unionista: 31/12/2008 US 61/141865.

(73) Titular(es): BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE.

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

(86) Pedido PCT: PCT US2009069913 de 31/12/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/078493 de 08/07/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 30/06/2011

(57) Resumo: MÉTODOS PARA PRODUZIR UM ÉSTER, E PARA PRODUZIR AMIDAS Métodos sem solvente para converter derivados de óleo e óleos modificados a ésteres altamente funcionalizados, polióis de éster, amidas e polióis de amida. Os produtos podem ser usados para a fabricação de películas e espumas de poliuretano e poliéster.

“MÉTODOS PARA PRODUZIR UM ÉSTER, E PARA PRODUZIR AMIDAS”

A invenção fornece métodos para converter óleos vegetais e/ou animais (por exemplo, óleo de soja) para alcoóis altamente funcionalizados em rendimentos essencialmente quantitativos por um processo de ozonólise. Os alcoóis 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 descreve a ozonólise de temperatura baixa de alquenos com alcoóis 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 aparelho provável para a ozonólise de temperatura baixa debatida acima é mostrada na Figura 1. Tem sido mostrado 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 cetar 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.

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 ozonólise e transesterificação de triglicerídeo na presença de glicerina e trifluoreto de boro a um éster de 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 metil ésteres 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 metil ésteres 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 alcoóis de éster de óleo vegetal pela preparação inicial de alquil ésteres seguidos 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 alcoóis de amida de ácido graxo.

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

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

A Figure 10 mostra exemplos de vários amida polióis azelaicos 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.

Amplamente, os métodos para a ozonólise e transesterificação de óleos biobaseado, derivados de óleo ou óleos modificados para a geração de ésteres altamente funcionalizados, alcoóis de éster, amidas e alcoóis de amida são descritos. Por óleos biobaseados, 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 biobaseado, entendemos derivados de óleos biobaseado, tais como óleo de soja hidroformilado, óleo de soja epoxidado hidrogenado e outros em que a derivação de ácido graxo ocorre junto com a cadeia principal de ácido graxo. Por óleos modificados biobaseado, entende-se óleos biobaseados 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 biobaseado, 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 biobaseado ou derivado de óleo de modo que substancialmente todos os ácidos graxos sejam amidificados nos locais de glicerídeo; reagir o óleo biobaseado 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/uma amida híbrido(a).

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 aparelho desta redistribuição envolve a dissociação em um aldeído e um óxido de carbonila instável que recombina-se para formar a ozonida. A descrição neste fornece a ozonólise de temperatura baixa de ácidos graxos que produzem um produto de éster de álcool sem qualquer ozonida ou substancialmente nenhuma ozonida como mostrado na Figura 2. Foi desapeado 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 de glicerídeos. Por “poliol primário” entendemos um poliol usado 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 produto de poliol.

Um método básico envolve a ozonólise combinada e a transesterificação de um óleo biobaseado, 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 de álcool será fabricado.

O processo tipicamente inclui o uso de um catalisador de
5 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
10 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 gelulares ou sílica
 covalentemente ligada aos grupos de ácido sulfônico ou ácido carboxílico).
15 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.

20 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 dos mesmos. Os exemplos de solventes adequados incluem,
 mas não limitam-se a, acetato de etila, acetona, metil etil cetona, clorofórmio,
25 cloreto de metileno e N-metilpirrolidinona.

Quando o álcool é um poliol primário, um éster de 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.

- 5 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 dos mesmos.

- 10 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
15 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.

- 20 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
25 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 dos mesmos.

Um outro método amplo para a produção de amidas inclui a amidificação de um óleo biobaseado 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 biobaseado 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.

POLIÓIS DE ÉSTER

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 subproduto 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 descritos neste:

5 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.

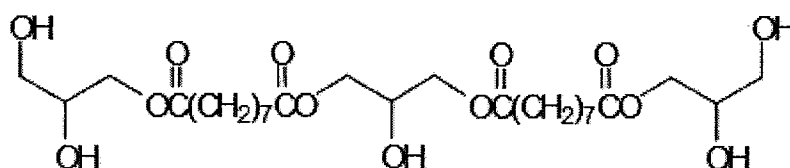
10 A finalização da ozonólise foi indicada por uma solução de teste de iodeto de potássio/amido e a mistura de reação foi submetida ao refluxo tipicamente uma hora ou mais no mesmo recipiente de reação. Trifluoreto de boro ou ácido sulfúrico foram removidos pelo tratamento com carbonato ou bicarbonato de sódio ou potássio e a solução de acetato de etila resultante foi lavada com água para a remoção de glicerina.

15 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
20 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).

25 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 poliál, quantidades menores de poliál 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 prevalentes 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 alcoóis 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) alcoóis de glicerídeo (exemplo para óleo de soja mostrado na figura 3), ou alcoóis de éster, em geral, que envolve a transesterificação dos grupos hidroxila livres nestes produtos com o solvente de 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 capeamento 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 capeamento de éster for aumentada, o valor de hidroxila será diminuído, desta maneira, fornecendo um meio para reduzir e ajustar os valores de hidroxila. As capeamentos de éster também podem ser
5 desejáveis visto que durante a purificação de produtos de poliol pela lavagem de água, a solubilidade do produto de éster de álcool é correspondentemente diminuída deixando o produto de poliol inferior perder-se na camada aquosa.

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

Um método é mostrado na figura 6, que ilustra um método alternativo para a preparação de alcoóis de glicerídeo de óleo vegetal ou alcoóis de éster em geral, pela reação (transesterificação) da mistura de metil éster de óleo vegetal (mostrado na Figure 4) ou qualquer mistura de éster
15 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 alcoóis 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
20 Figura 4 (alquil ésteres) 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 ao capeamento de éster diminuída os grupos hidroxila. Este método tem mérito por si próprio, mas envolve uma etapa extra do que a sequência
25 mostrada na Figura 3.

Um outro método de controlar o capeamento 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 significativamente impedido devido ao impedimento estérico. O uso de butiratos e de pivalatos fornece as propriedades de solubilização boas de ésteres sem o capeamento de éster para fornecer o valor de hidroxila máximo como desejado.

Uma outra maneira de controlar o capeamento de éster é variar o tempo de refluxo. O aumento do tempo de refluxo aumenta a quantidade de capeamento de éster se ésteres forem usados como solventes de ozonólise.

O capeamento 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 solventes.

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 macrorreticulares ou

gelulares 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 poliálcool. Evidência indica quando estas misturas são reagidas com poliisocianatos para a formação de poliuretanos, que a mistura resultante de componentes de poliuretanos plasticizam 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 biobaseados, 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 biobaseados 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 significativamente menores em comparação com outros polióis biobaseados quando extraídos com um solvente polar, tal como N,N-dimetilacetamida.

ALCOÓIS DE AMIDA

A seguinte seção debate a produção de alcoóis de amida altamente funcionalizados a partir do óleo de soja pela ozonólise na presença de metanol e trifluoreto de boro seguido pela amidificação com amina alcoóis. 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 significativamente 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 metil ésteres 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 metil ésteres por metanol, mas os ácidos graxos saturados a 16 % também são convertidos aos metil ésteres 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 metil éster foi realizada com uma amina alcoóis 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 alcoóis, amins alcoóis foram removidos pela destilação de trajeto curto usando um aparelho de destilação de trajeto 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 metil ésteres 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 os alcoóis de amida 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 alcoóis de amida 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 amins.

Um problema que foi identificado é a oxidação de monoalcoóis 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 formiato, 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 alcoóis menos propenso a oxidação do que o metanol tal como alcoóis primários (etanol, 1-propanol, 1-butanol, etc.), alcoóis secundários (2-propanol, 2-hidroxibutano, etc.), ou alcoóis 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 em qualquer maneira.

Exemplo 1

Este exemplo mostra um procedimento para a fabricação do glicerídeo alcoóis 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 alcoóis 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; $0,02306 \times 12 = 0,2767$ 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 termopar, 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 borbuhlado 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 de 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 aparelho de destilação de trajeto curto (um aparelho 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 de álcool híbrido com glicerina pendente e grupos de hidroxila de propileno glicol com relação à 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 alcoóis de amida (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-alcoóis, 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-alcoóis 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.

5 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
10 carboxílico pelo peróxido de hidrogênio e o ácido carboxílico é então esterificado ao éster desejado.

Todas as etapas para fabricação de alcoóis de amida foram feitas sob um revestimento de argônio.

A primeira etapa na preparação de alcoóis de amida foi para
15 preparar os metil ésteres de óleo de soja transesterificado por metanol. Soycclear[®] (151,50 gramas; 0,1714 mol; $0,1714 \times 9 = 1,54$ 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
20 termopar, 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
25 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 trajeto 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 alcoóis de amida envolve a reação de metil ésteres 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 metil ésteres 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 aparelho de destilação de trajeto 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 de 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 metóxido 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 triglicerídeo. 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 metil ésteres de óleo de soja transesterificado por metanol.

Soyclear[®] (10,0 g; 0,01 mol; 0,10 mol de 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 dietila 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 iodeto de potássio em 1 % em peso 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 foram então removidos 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 trajeto curto dando rendimentos moderados.

Exemplo 7

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

O óleo de soja (128,0 g; 0,15 mol; 1.74 mol dos locais reativos de ligação dupla mais locais reativos de triglicerídeo) foi pesado em um frasco de fundo redondo de 3 bocas de 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 termopar e condensador foram ligados ao frasco de fundo redondo. Um manto de aquecimento e a placa de agitação foram colocados 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. A 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 13 horas mais longo a 45°C. A mistura foi então submetida a refluxo por mais 2 horas. A amostragem mostrou 99,3 % da 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 trajeto curto para obter 146.3 g de líquido amarelo leve e claro. A 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 amidificação dos metil ésteres clivados pelos ácidos graxos sem o uso do catalisador.

Os metil ésteres de óleo de soja transesterificado 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 ligada a um aparelho de destilação de trajeto 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 as 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 metóxido de sódio.

100,0 g de óleo de soja foi reagido com 286,0 g de dietanolamina (2 equivalentes) dissolvidos em 200 ml 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 trajeto 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 RMN de próton indicou uma pureza de cerca de 98 % de pureza com a balança sendo metil ésteres.

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 aqueles mostrados na Figura 11.

Amidas de soja (ácidos graxos amidificados na estrutura de triglicerídeo como descrito no Exemplo 9) podem ser convertidas a um arranjo de híbridos de amida/éster com relação no componente de azelato. Óleo de soja de dietanolamida (200,0 g; de Exemplo 9) foi ozonizado por 26 horas a 15-25°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 6 litros do funil reparador 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 das camadas de clorofórmio foi combinado, secado com sulfato de magnésio e então filtrado.

- 5 O solvente foi removido em um evaporador rotativo e colocado em um aparelho de destilação de trajeto curto Kugelrohr por 2,5 horas a 30°C em 0,17 Torr. Este processo produziu 289,25 g de material que constitui um 81 % de rendimento. O valor de hidroxila obtido no material foi de 343,6.

Para ilustrar a estrutura química desta mistura, apenas o
10 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).

15 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
20 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 de metanol usando a amidificação e processo de purificação descrito pela amidificação de ésteres no Exemplo 9. O produto foi purificado pela
25 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 os 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 (metil e etil ésteres) com glicerina para formar principalmente monoglicerídeos de óleo de soja (ilustrado na Figura 6).

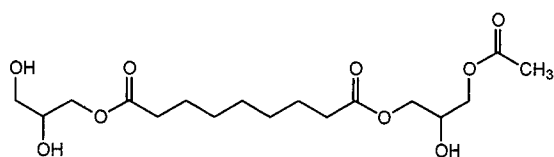
5 8 g de etil ésteres de soja (produto de ozonólise e refluxo de óleo de soja em etanol com análogos de estrutura individuais aqueles mostrados na Figura 4) foram adicionados a 30,0 g de glicerina, etanol (30 ml) e 99 % de ácido sulfúrico (0,34 ml). A mistura foi aquecida a 120°C em um aparelho de destilação de trajeto curto por 6,5 horas. A reação foi
10 analisada usando espectroscopia RMN que mostrou cerca de 54 % de produto de glicerídeo e balança sendo material de partida do etil éster. O eterato de dietila 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 RMN que indica a presença de cerca de 72 % do produto de glicerídeo total com a
15 balança sendo o material de partida do etil éster.

Em outro experimento, 30,0 g metil ésteres de soja (produto de ozonólise e o refluxo 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
20 6). A mistura foi aquecida a 100°C por 15,5 horas em um aparelho de destilação de trajeto curto e a temperatura foi aumentada a 130°C por 2 horas com vácuo sendo aplicado por 2 minutos de aquecimento. A reação foi analisada pela espectroscopia RMN que mostrou 55 % do produto de glicerídeo total com a balança sendo material de partida dos etil ésteress.

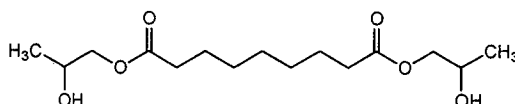
25 Revestimentos

Os revestimentos de poliuretano e poliéster podem ser feitos usando os alcoóis de ésteres, polióis de ésteres, alcoóis de amida e polióis de amida da presente invenção e reagindo com poliisocianatos, poliácidos, ou poliésteres.

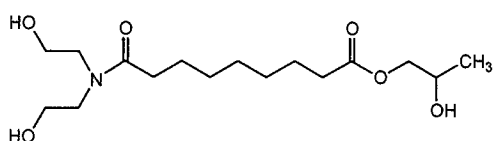
Diversos revestimentos com vários polióis usando di- e triisocianatos específicos e misturas destes foram preparados. Estes revestimentos foram testados com relação a flexibilidade (ângulo de mandril cônico), resistência química (fricções de MEK duplo), adesão (adesão de criação cruzada), resistência ao impacto (impacto direto e indireto com peso de 80 lb (36,29 kg)), 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 componentes de azealato de éster selecionado, alcoóis híbridos de éster/amida e amida, com sua funcionalidade de hidroxila correspondente, que foram preparados e testados.



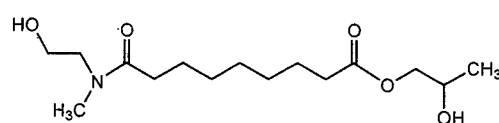
"monoglicerídeos" de óleo de soja capeado com acetato funcionalidade de hidroxila aproximadamente 3



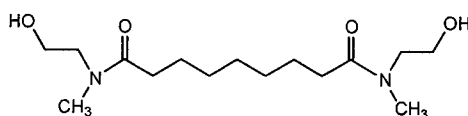
ésteres de propileno glicol de óleo de soja funcionalidade de hidroxila aproximadamente 2



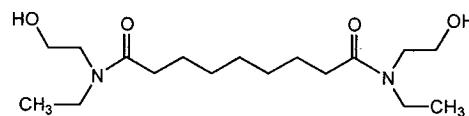
ésteres de propileno glicol de dietanolamida misturado com óleo de soja funcionalidade de hidroxila aproximadamente 3



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-etietanolamina 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 $< 90^{\circ}\text{C}$ e bifuncional a $> 90^{\circ}\text{C}$); 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 tornar-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 alto brilho é avaliado nos revestimentos e leituras de brilho 60° de 90° a 100° são considerados ser “muito bom” e leituras de brilho 60° aproximando o ponto 100° aquele requerido para as finalizações de “Classe A”.

10 Exemplo 13

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

Os revestimentos de poliuretano foram preparados de três amostras parcialmente capeadas com acetatos 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 foi determinado que os revestimentos completamente bons foram obtidos quando a subindexação com estas composições de misturas de isocianato (0.68-0.75 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 isocianato está subindexado por cerca de 25 % 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 51056-66-28, foi principalmente reagido com misturas de Bayhydur 302, Isobond 1088 e Isonato 143L com isocianato indexação de 0,9-1,0. 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 testes 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 da 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 (51290-11-32) que tem um valor de hidroxila de aproximadamente 585. Este revestimento foi preparado pela reação com a razão 50:50 de Bayhydur 302:MDI (fórmula 3-0106-1) usando aproximadamente 1,0 indexação e tem uma dureza de lápis 2H 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

5 Preparação e dados de desempenho dos ésteres de propileno glicol de óleo de soja são mostrados na Tabela 2. Significativamente 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
10 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
15 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
20 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
25 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 (cadeia principal)

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 significativamente 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 (cadeia principal)

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* preparado a partir de "Monoglicérido" de óleo de soja capeado com acetato												
amostra LRB/código da fórmula	razão NCO/OH // temperatura de cura °C	porcentagem de isocianato			resultados de teste de revestimentos							grau de brilho 60
		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
51056-66-28/12-2105-10	,75//120				100	P	P (SI dull)	P	P	P	5B	-
51056-66-28/12-2105-2	,75//163				100	P	P (Ouled)	P	P	P	4B	-
51056-66-28/12-2105-12	,75//120	10			90	P	I'	P	P	P	HB	94,1
51056-66-28/12-2105-3	,68//163	10			90	P	P	P	P	P		101,0
51056-66-28/12-2105-4**	,75//163	10			90	P	P	P	P	P		89,0
51056-66-28/12-2105-14	,75//120	30			70	P	P (SI dull)	P	P	P	5B	-
51056-66-28/12-2105-6	,75//163	30			70	I	P	P	P	P	HB	-
51056-66-28/12-2105-16	,75//120	50			50	P	F	P	P	P	5B	-
51056-66-28/12-2105-7	,68//163	50			50	P	P	P	P	P	HB	-
51056-66-28/12-2105-8	,75//163	50			50	P	P	P	P	P	F	90,2
51 290-1 1-327/3-0106-1**	1,00//163	50			50	P	P	P	P	P	2k1	Nenhum
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
51056-51-19/2-2606-7	1,0//163°C	10			90	P	P	P	P	P	4B	Nenhum
51059-51-19/2-2706-3	0,90//163°C	10			90	P	P	P	P	P	HEI	Muito leve
51056-51-19/2-2606-8	1,0//163°C		100			P	F @ 5 (80%)	P	P	P	HB	Nenhum
51056-51-19/2-2606-9	1,0//163°C	100				F	F @ 10 (40%)	P	F P (40)	P	48	Nenhum
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	80	P	P	P	P	P	HB	Nenhum
51280-6-26/2-0206-3 **	,90//163°C			90	10	P	P	P	P	P	H	Nenhum
51290-6-26/2-2606-1**	1,0//163°C			90	10	P	P	P	P	P	ZH	Nenhum
51290-6-26/2-0206-4	,90//163°C		50		50	P	P	P	P	P	1-19	Nenhum
51290-6-2612-0206-5	,90//163°C		90		10	P	F @ 6	P	P	P	HB	Nenhum

(a) os revestimentos são de 1,5 a 2,0 mil mm de espessura (seco) e curado com 0,5 % (de composição total) diluante de dibutilstarho 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: monoglicérido não capeado tendo valor de hidroxila de aproximadamente 585. (**) Quatro dos melhores revestimentos totais preparados no trabalho da Fasc 2.

Tabela 2. Resultados de revestimentos de poliuretano ^a preparados a partir de ésteres "todos os Protilpropileno glicol" de óleo de soja capeado com acetato													
amostra LRB ^b /código da fórmula	NCO/OH	porcentagem de isocianato			resultados de teste de revestimentos								
		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	1,39//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	-
a película foi muito espessa para realizar os testes													
51920-9-25/2-2606-11	1,00//163				100								
51920-9-25/2-2606-12	1,00//163	100				P	F 5	P	P	P	5B	Muito leve	962
(a) os revestimentos são de 1,5 a 2,0 mil mm de espessura (seco) e curado com 0,5 % (de composição total) dilaurato de dibutilstanho 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)													

(a) os revestimentos são de 1,5 a 2,0 mil mm de espessura (seco) e curado com 0,5 % (de composição total) dilaurato de dibutilestanho por 20 minutos. (b) Valores de hidroxi: 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 " preparado a partir de derivados de hidroxietilamida de óleo de soja															
amostra LRB ^b /código da fórmula	razão NCO/OH // temperatura de cura °C	Percentagem 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 reverso (36,29 kg))	Impacto (80 lb reverso (36,29 kg))	Dureza de lápiz	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	P	HB	Nenhum	98	
51056-95-28/ 1-2606-1	,44// 163	Comparar To 12- 2105-171			100	P	P	P	P	P	P	HB	Muito leve		
51056-95-28/ 2-2606-3	1,00// 163				100	P	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	P	HB	Nenhum	102,7	
51056-95-28/ 2-2706-6	1,00// 163			100		F	F @ 80	F (65%)	F	P	P	HB	Nenhum	71,6	
51056-95-28/ 1-2706-2	,44// 163		50	50		P	F @ 10	P (90%)	P	P	P	HB	Nenhum		
51056-95-28/ 1-2706-4	,44// 163		25	25	50	P	F	P	P	P	P	5B	Nenhum		
51056-95-28/ 1-2706-5	,44// 163		37,5	37,5	25	P	F @ 10	P	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	P	P	1113	Nenhum	101,0	
51056-73-31/ 1-0506-2	,63// 163		100			P	F @ 5	P	P	P	P	5B	Nenhum		
51056-73-31/ 1-0506-4	,63// 163	10	90			P	F @ 5	P	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	P	HB	Nenhum		
51056-79-33/ 1-1006-2	,73// 163	10	90			P	F @ 5	P	P	P	P	HB	Nenhum		
resultados de teste de revestimento de poliuretano " preparado a partir de derivados de hidroxietilamida de óleo de soja															
de dureza de lápis: (mais macio) 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, até 9H (mais duro)															

(a) os revestimentos são de 1,5 a 2,0 mil mm de espessura (seco) e curado com 0,5 % (de composição total) dilaurato de dibutilestanho por 20 minutos. (b) Valores de hidroxi: 52190-9-25 : 201. (c) Escala de dureza de lápis: (mais macio) 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, até 9H (mais duro)

Embora não seja mostrado na Figura 2, acetais de cinco membros (1,3-dioxolanos) também são formados e estes produzirão inicialmente apenas 2-monoglicerídeos, que têm apenas grupos hidroxila primários. Também são formados acetais de seis membros (1,3-dioxanos) que têm grupos hidroxila secundários.

Embora isto não seja mostrado na Fig. 2, os diglicerídeos também são formados tanto nas vias superiores e inferiores quando as concentrações de glicerina na fase reativa são relativamente baixas. Considerando a via superior (que procede para a finalização significativamente mais rápido do que a via inferior quando ozônio suficiente está presente), pode ser visto que os 1-monoglicerídeos inicialmente formados também podem formar acetais com intermediários de aldeído que serão, ultimamente, convertidos em diglicerídeos. Considerando a via inferior, pode ser visto que grupos hidroxila pendentes de intermediários de alcóxido hidroperóxido ou 1-monoglicerídeos inicialmente formados podem reagir com óxidos de carbonila altamente reativos para formar glicerina bis(alcóxi hidroperóxidos) que sofrerão reações de eliminação para a formação de diglicerídeos. É evidente que as razões de monoglicerídeo/diglicerídeo devem aumentar com as concentrações aumentadas de polióis primários na fase reativa devido à probabilidade aumentada resultante de colisões de aldeídos intermediários ou intermediários de óxido de carbonila com glicerina, em vez do que com os monoglicerídeos ou os alcóxi hidroperóxidos inicialmente formados.

Deve ser observado que as razões de monoglicerídeo/diglicerídeo aumentadas resultam em razões de hidroxila primárias/secundárias aumentadas que é desejado devido à reatividade mais alta de grupos hidroxila primários na formação de poliuretanos e poliésteres na reação com isocianatos e ácidos carboxílicos ou seus equivalentes, respectivamente. Desta maneira, os métodos descritos para aumentar a concentração de polióis primários em solventes de éster aumentará

vantajosamente as razões de grupo hidroxila primários/secundários.

A formação de poliol eficaz requer a co-solubilização de óleos vegetais (ou gorduras animais) e polióis primários na mesma fase de modo que os óxidos de carbonila reativos e os intermediários de acetal gerados a partir de óleos vegetais possam reagir com os polióis primários. O acetato de etila é um solvente usado no processo do poliol descrito acima que tem solubilidade alta para o óleo vegetal, mas solubilidade relativamente baixa para glicerina, que leva a razões de hidroxila primárias/secundárias diminuídas e valores de hidroxila, bem como a problemas de reprodutibilidade de batelada. Entretanto, glicerina ou outros polióis primários que foram pré esterificados com ácido de soja (formado pela reação com ácido de soja ou transesterificação com óleo de soja ou soyato de alquila) têm solubilidade estimavelmente mais alta em acetato de etila, que causa razões de hidroxila e valores de hidroxila primários/secundários significativamente aumentados, bem como problemas de reprodutibilidade de batelada diminuídos.

Entretanto, o acetato de etila é um solvente inflamável na presença de ozônio e oxigênio e controles de engenharia significantes devem ser usados a fim de realizar as reações de ozonólise de maneira segura com este solvente. Os solventes, tais como acetato de isobutila são menos voláteis, mas ainda requerem controles de engenharia extensivos, enquanto fornece-se solubilidade de glicerina diminuída. Solventes ainda menos voláteis, tais como isobutirato de isobutila, requerem controles de engenharia mínimos, mas a solubilidade de glicerina nestes solventes é tão baixa que polióis de valor de hidroxila muito baixos foram obtidos quando usa-se isobutirato de isobutila, por exemplo.

Desta maneira, deve ser vantajoso planejar um sistema isento de solvente para evitar os controles de engenharia extensivos que são requeridos para mitigar o risco de fogo e explosão significativo atribuído

quando passa-se ozônio/oxigênio através de solventes inflamáveis. Um processo que envolve a co-solubilização de misturas de óleo vegetal (ou gordura animal) derivados com um ou mais polióis primários que não usam solvente para a solubilização de reagente total foi desenvolvido. Desta
5 maneira, este método evita o risco de inflamabilidade e explosão associado com o uso de solventes orgânicos inflamáveis.

Os óleos modificados incluem, mas não limitam-se a óleos amidificados e óleos pré-transesterificados ou óleos pré-esterificados.

O álcool reativo co-solubilizante é um reagente no sistema. Os
10 alcoóis e os polióis, que incluem, mas não se limitam a, propileno glicóis e etanol, podem ser usados como o álcool reativo de co-solubilização. Os grupos hidroxila no álcool ou poliol reagirão com os óleos modificados da mesma maneira como os polióis primários. O álcool reativo de co-solubilização aumenta a solubilidade do poliol primário, mas a miscibilidade
15 completa não é requerida.

O álcool reativo de co-solubilização pode ser usado sozinho ou em combinação com outros alcoóis ou polióis primários.

Se etanol for usado como o álcool reativo de co-solubilização, um etil éster será produzido. Isto pode ser usado para controlar a reação,
20 similar ao capeamento de éster quando um solvente de éster for usado no processo descrito acima.

Exemplo 16

Como mostrado na Tabela 4, as misturas de dietanolamida de soja e soyato de glicerila (glicerina que foi esterificada com ácido de soja)
25 podem ser solubilizadas em várias razões. A solubilização é auxiliada mais eficazmente usando-se 2-metil-1,3-propileno glicol (2-metil-1,3-PG) como um álcool reativo de co-solubilização. Como visto nas misturas de comparação 1-4, 2-metil-1,3-PG é eficaz na solubilização de dietanolamida de soja e glicerina pela substituição parcial de glicerina. Além disso, como visto

pelas misturas de comparação 2,3 e 4,2-metil-1,3-PG é mais eficaz do que 1,3-propileno glicol na solubilização de dietanolamida de soja e glicerina. A ozonólise do ensaio N° 1 foi realizada usando-se a composição mostrada na mistura 5. As misturas de 6 a 8 mostram as condições requeridas para a solubilização de soyato de glicerila com ou sem glicerina. A ozonólise do ensaio N° 2 usada na composição mostrada na mistura 8 que utilizou 1,8 % de etanol e 2,9 % de N-metilpirrolidona (NMP) para fornecer a solubilização total de soyato de glicerila e glicerina.

Número da mistura	Tabela 4 ^a							
	ácido de soja dietanolamida de ácido de soja	Glicerina	2-metil-1,3-PG	1,3-PG	Soyato de Glicerila	Etanol	NMP	solubilidade em temperatura ambiente
1	1.94	2.19	--	--	--	--	--	parcialmente miscível
2	1.96	1.85	0.42	--	--	--	--	miscível
3	2.00	1.84	--	0.42	--	--	--	imiscível
4	2.00	1.84	--	0.90	--	--	--	miscível
5	1.96	1.26	0.28	--	--	--	--	miscível (composição usada na ozonólise N° 1)
6	--	--	0.20	--	2.05	--	--	miscível
7	--	1.02	1.10	--	1.99	--	--	miscível >80°C
8	--	0.64	--	--	1.99	0.05	0.08	miscível (composição usada na ozonólise N° 2)

a) números referem-se a gramas de componentes

As reações de ozonólise de dietanolamida de soja mais glicerina (ozonólise n° 1) e monosoyato de glicerina mais glicerina (ozonólise n° 2) foram realizados pelo borbulhamento de ozônio em frascos de fundo redondo de 3 bocas usando-se composições classificadas indicadas na Tabela 4, usando-se trifluoreto de boro ou ácido sulfúrico como catalisadores de ozonólise. A temperatura interna durante a ozonólise foi mantida em torno de 40°C enquanto o borbulhamento nas quantidades desejadas de ozônio através de uma frita de vidro. O segundo estágio destas reações foi realizado pelo aquecimento da mistura de reação de 80 a 100°C até um nível de peróxido mínimo ser atingido. A água foi removida pelo aquecimento das misturas de reação sob vácuo para diminuir a acidez do produto (medido por valores de ácido) por esterificação de ácidos carboxílicos residuais.

Os polióis do produto foram analisados por HPLC, RMN de próton e espectroscopia de RMN de fósforo derivado (A. Spyros, et al., J. Appl. Polym. Sci. 2002, 83, 1635). Esta análise indicou que os parâmetros do

poliol tais como valor de hidroxila, funcionalidade de hidroxila, razões de hidroxila primários/secundários foram similares àqueles observados quando os polióis foram produzidos em métodos fundamentados em solvente. Uma diferença observada nas reações de ozonólise que usaram pouco ou nenhum solvente é que a taxa de incorporação de ozônio é significativamente menor em comparação com as reações em que um solvente, tal como o acetato de etila é incorporado. Embora não se deseje estar ligado por teoria, parece que a co-solubilização de alcoóis reativos servem como reservatórios para ozônio dissolvido que então libera o ozônio aos locais de ácido graxo insaturado bem como acetais intermediários. Estes resultados sugerem que os reatores de ozonólise eficientes que dispersam o alvo de ozonólise nas películas serão especialmente úteis na ozonólise suando-se pouco ou nenhum solvente.

Enquanto as formas da invenção aqui descritas constituem as formas de realização presentemente preferidas, muitos outros são possíveis. Não é pretendido aqui, mencionar todas as formas equivalentes ou ramificações da invenção possíveis. Deve ser entendido que os termos usados neste são meramente descritivos, em vez de limitar e que várias mudanças podem ser feitas sem divergir do espírito do escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES

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

5 A. reagir um derivado de óleo, ou um óleo modificado com ozônio e um álcool reativo co-solubilizante na presença opcional de outros álcoois ou polióis primários, e na ausência de qualquer solvente em uma temperatura entre -80°C e 80°C para produzir produtos intermediários, em que o álcool reativo é um poliol; e

10 B. submeter os produtos intermediários ao refluxo ou ainda reagir em temperatura menor que a de refluxo, em que os ésteres são produzidos a partir dos produtos intermediários em locais de ligação dupla; e substancialmente todos os ácidos graxos são transesterificados a ésteres nos locais de ácido graxo.

15 2. Método para produzir amidas, caracterizado pelo fato de que compreende:

A. amidificar um derivado de óleo ou um óleo modificado de modo que substancialmente todos os ácidos graxos sejam modificados nos locais de ácido graxo;

20 B. reagir o derivado de óleo amidificado ou óleo modificado com ozônio, álcool e um co-solubilizador de álcool em uma temperatura entre -80°C a 80°C para produzir produtos intermediários, na presença opcional de álcoois ou polióis primários, e na ausência de qualquer outro solvente, em que o co-solubilizador o álcool reativo é um poliol;

25 C. submeter os produtos intermediários ao refluxo ou ainda reagir em temperatura menor que a de refluxo, em que os alcoóis de éster são produzidos a partir dos produtos intermediários em locais de ligação dupla para produzir um éster/amida híbrido.

3. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado

pelo fato de que a amidificação do derivado de óleo ou óleo modificado acontece na presença de um catalisador de amidificação.

4. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o poliol é selecionado de 2-metil-1,3-propileno glicol, 1,3-propileno glicol, 1,2-propileno glicol, ou combinações dos mesmos

5. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o derivado de óleo, ou óleo modificado é reagido na presença de um catalisador de ozonólise.

6. Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o catalisador de ozonólise é selecionado de ácidos de Lewis e ácidos de Bronsted.

7. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente reagir um segundo álcool com o derivado de óleo, um derivado de óleo amidificado ou um óleo modificado, ozônio, e poliol reativo.

8. Método de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o segundo álcool é um poliol primário e o éster é um éster de álcool.

9. Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o poliol primário é selecionado de glicerina, trimetilpropano, pentaeritritol, 1,2-propileno glicol, 1,3-propileno glicol, etileno glicol, sorbitol, glucitol, frutose, glicose, sacarose, aldoses, cetoses, alditóis ou combinações dos mesmos.

10. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente amidificar os ésteres para formar amidas.

11. Método de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a amidificação dos ésteres para formar amidas compreende

reagir um álcool de amina com os ésteres para formar os alcoóis de amida.

12. Método de acordo com a reivindicação 10 ou 11, caracterizada pelo fato de que a amidificação dos ésteres para formar amidas acontece na presença de um catalisador de amidificação.

5

13. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 10 a 12, caracterizado pelo fato de que a amida formada no local de gliderídeo é diferente da amida formada a partir do éster de modo que um álcool de diamida híbrido seja produzido.

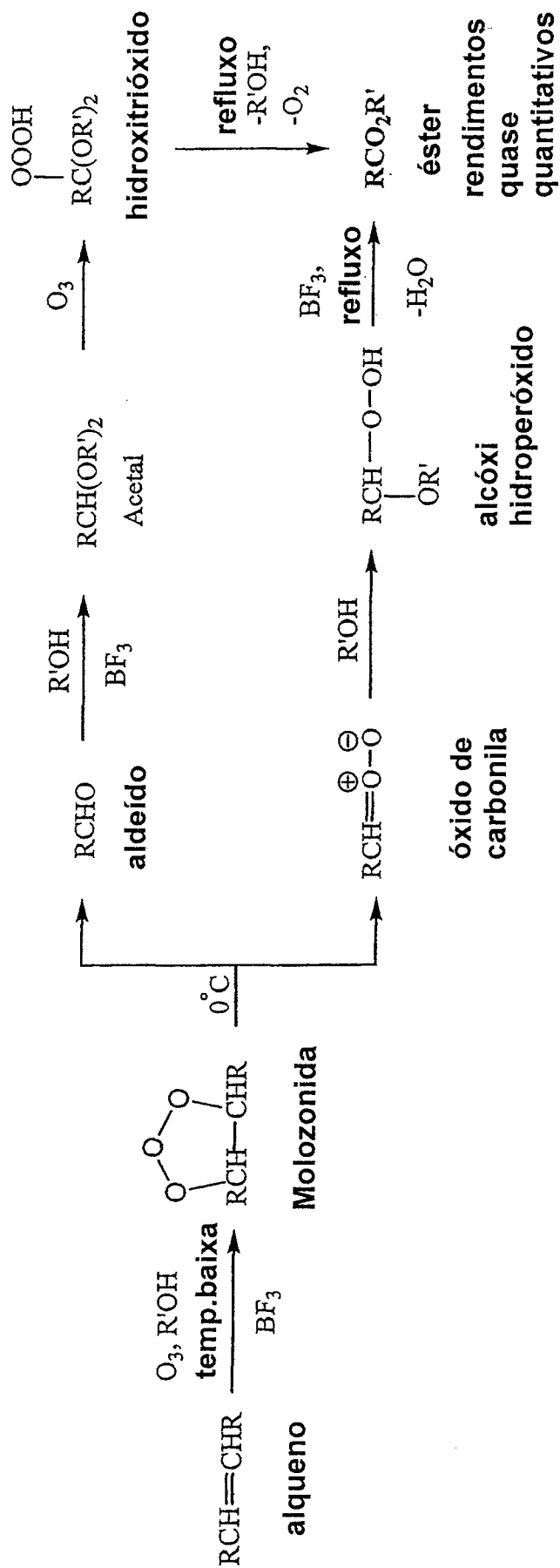
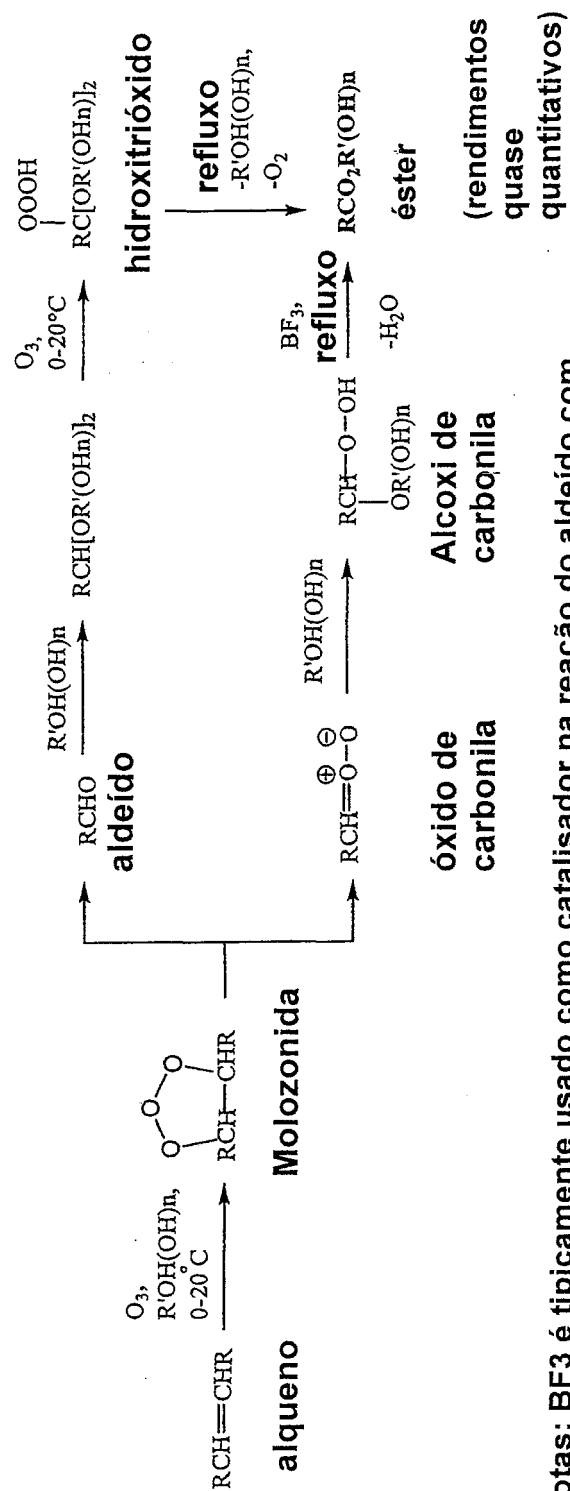


FIGURA 1



Notas: BF₃ é tipicamente usado como catalisador na reação do aldeído com R'OH(OH)_n no trajeto superior-o produto final é tipicamente um éster poliol RCO₂R'(OH)_n.

FIGURA 2

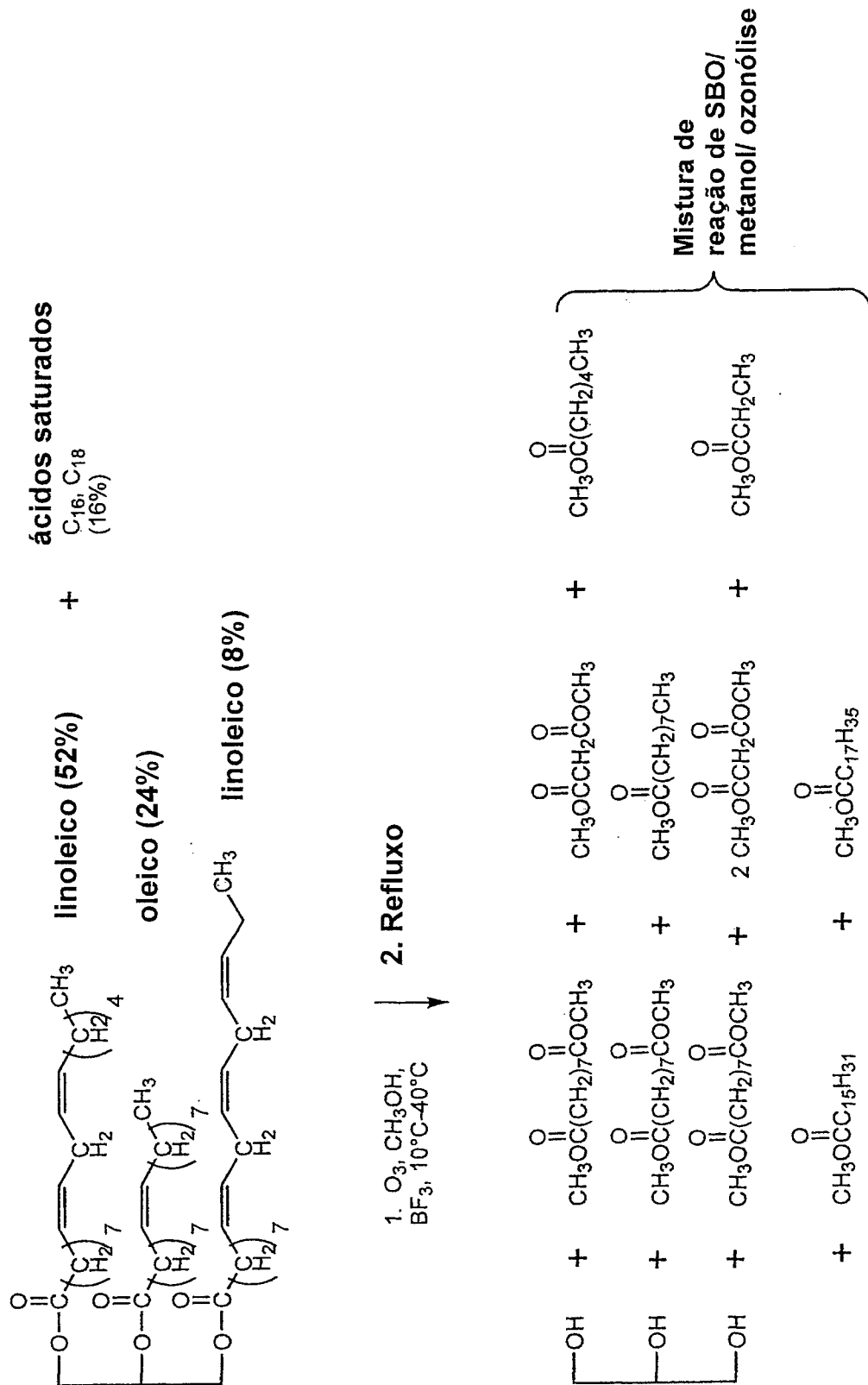


FIGURA 4

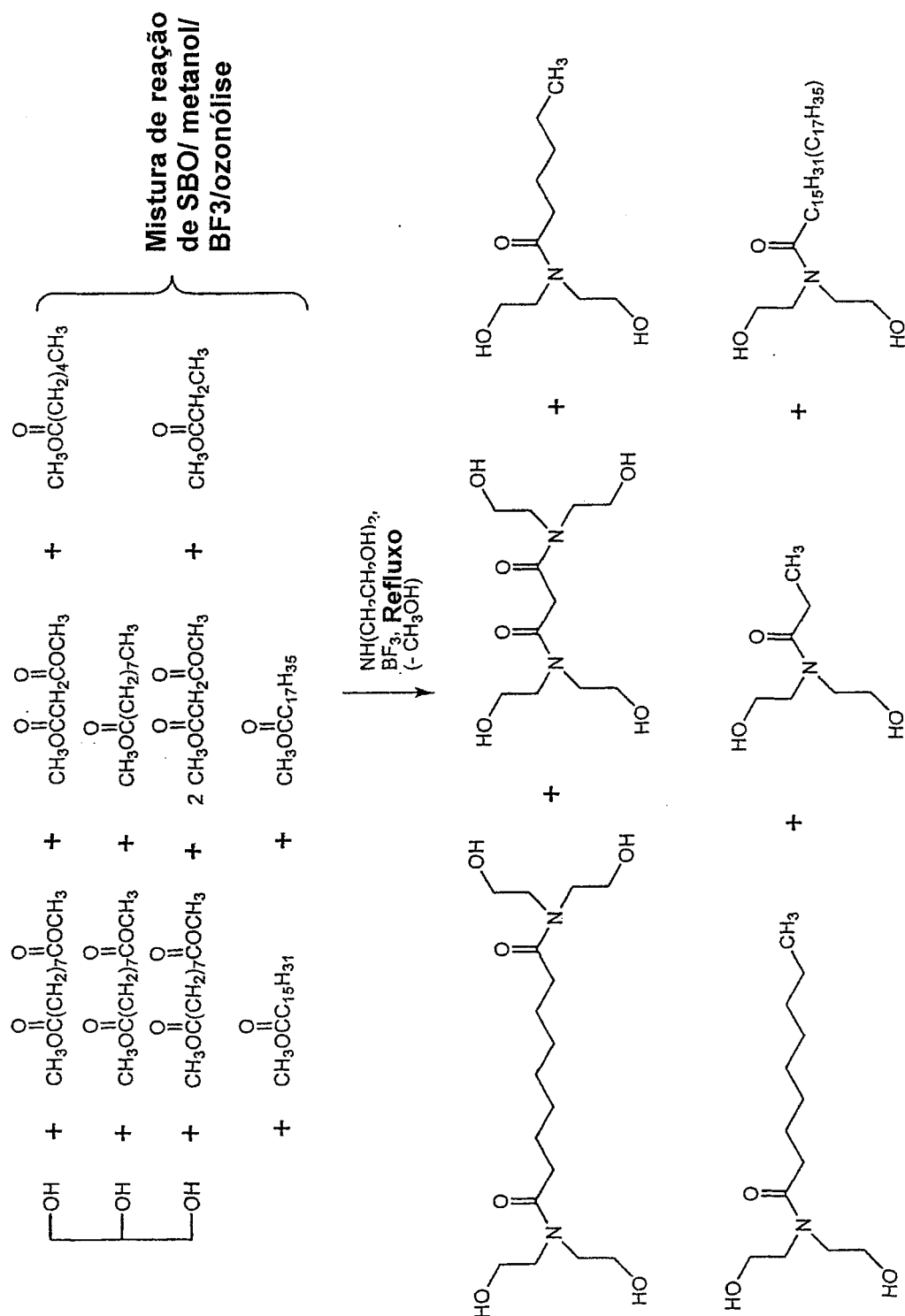


FIGURA 5

Amidificação direta de óleo de soja

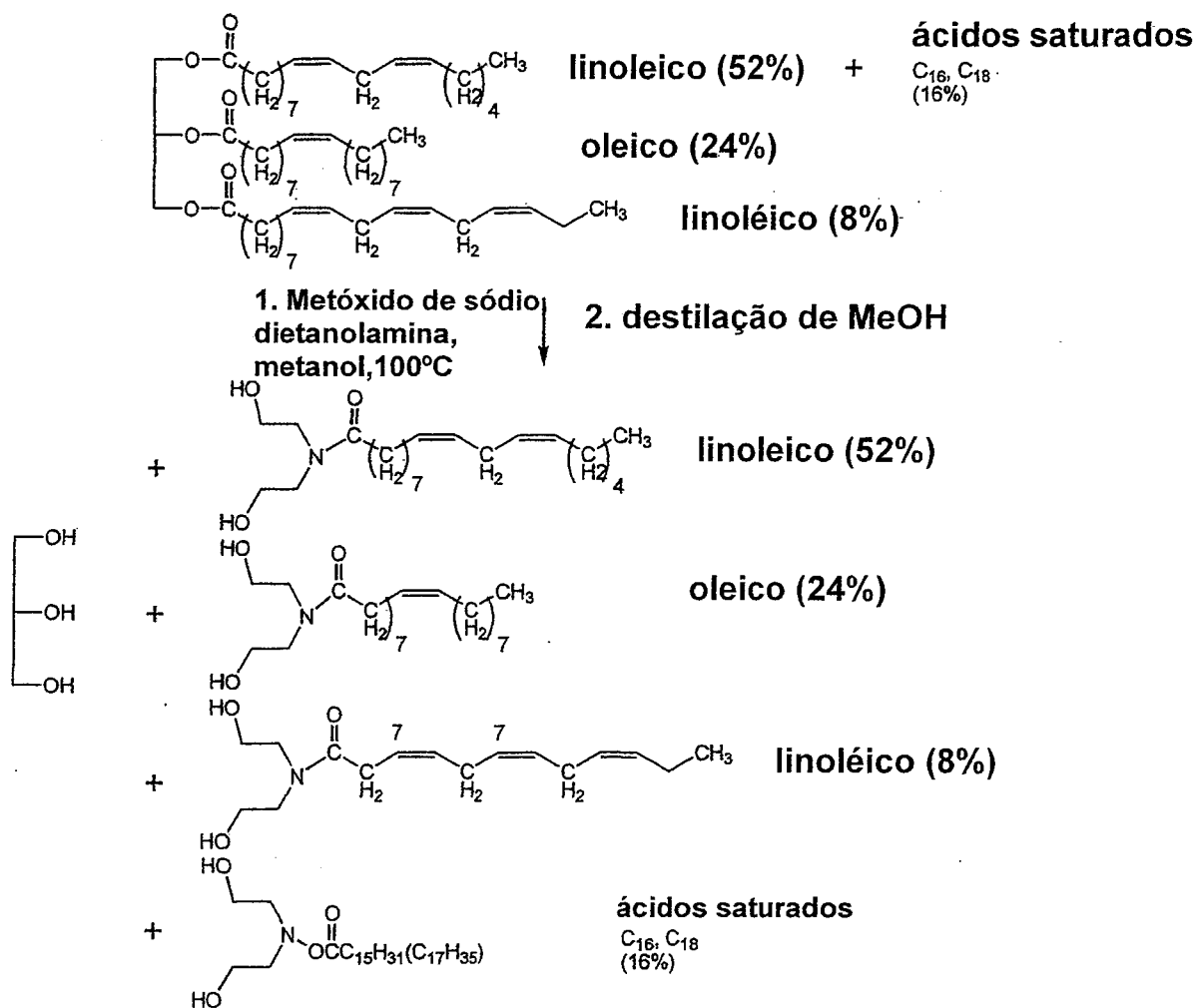


FIGURA 7

Transesterificação de óleo de soja

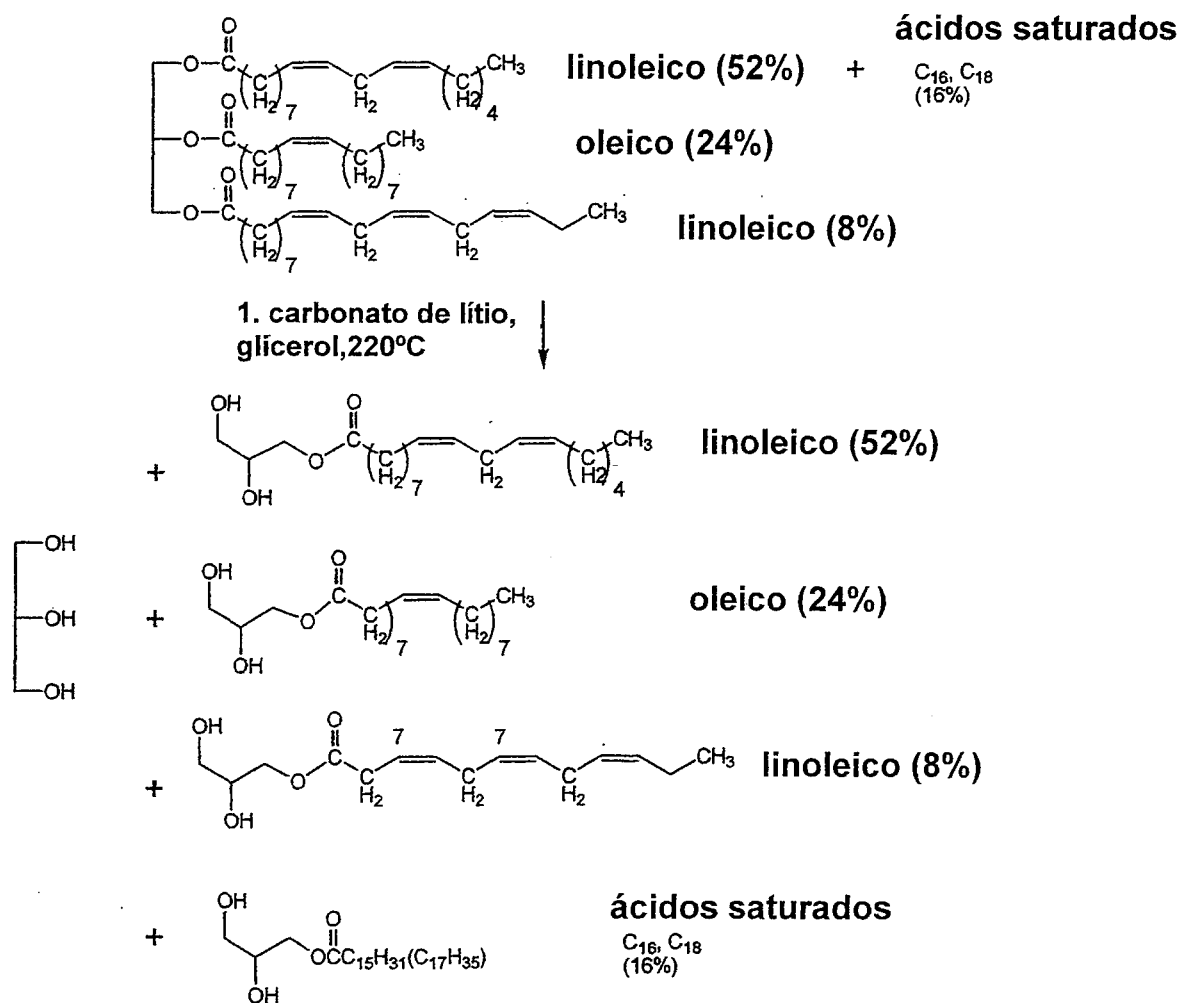
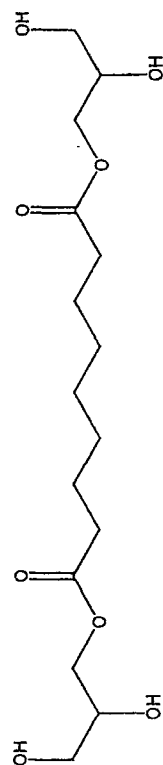


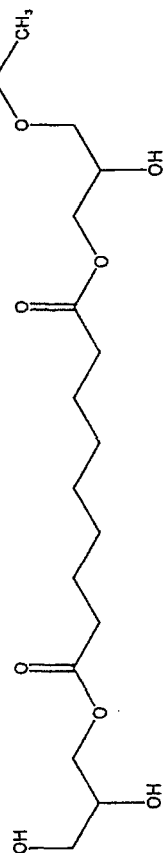
FIGURA 8

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



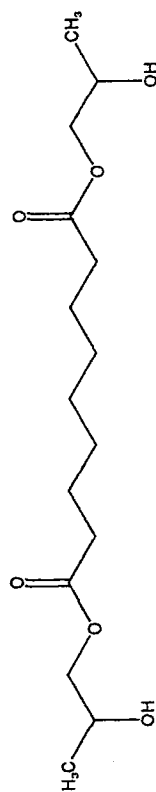
**bis(1-Monoglicerídeo)
azelaico funcionalidade = 4**

A



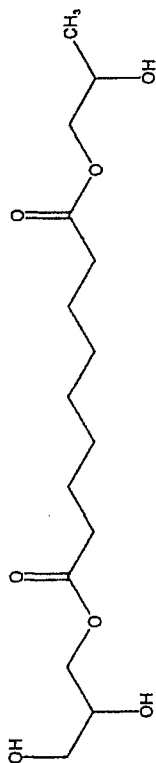
**azelaico capeado com acetato
funcionalidade=3**

B



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

C

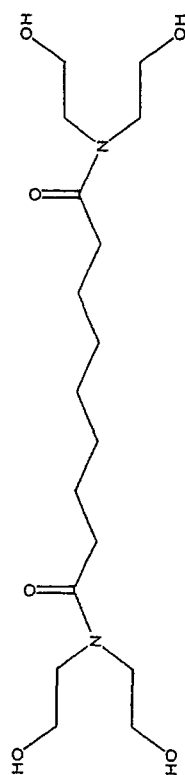


**éster de 1-Monoglicerídeo
1-Propileno glicol azelaico
híbrido funcionalidade=3.**

D

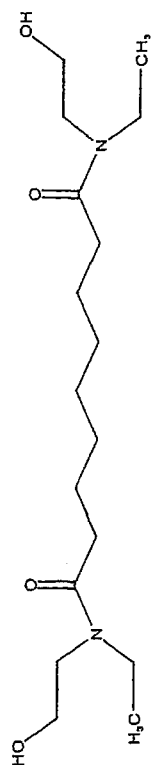
FIGURA 9

polióis de amida azelaicos e polióis de amida híbridos



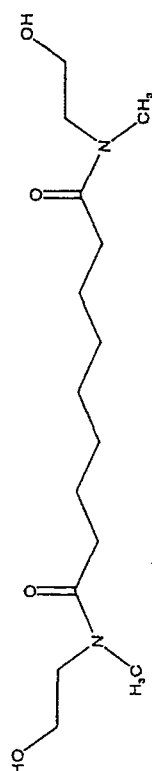
Bis(Dietanolamida) azelaico
funcionalidade = 4

A



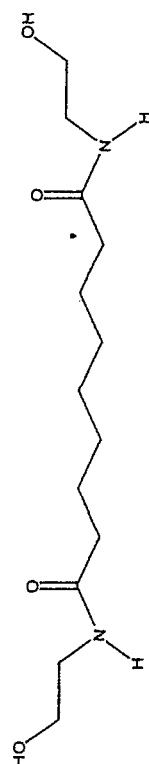
Bis(N-Etiletanolamida) azelaico
funcionalidade = 2

B



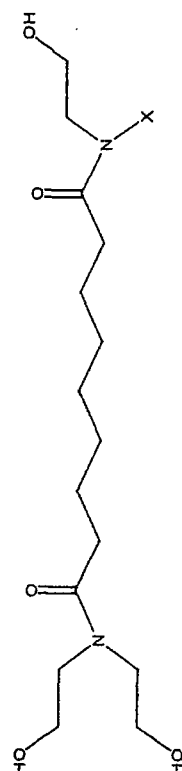
Bis(N-metiletanolamida) azelaico
funcionalidade = 2

C



Bis(Etanolamida) azelaico
funcionalidade = 2

D

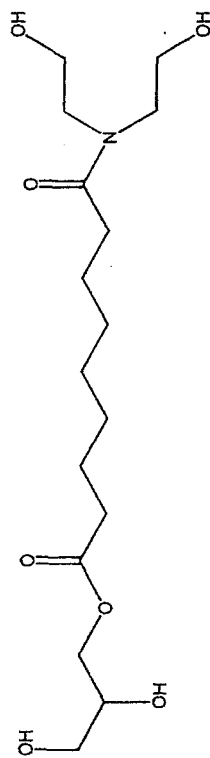


Dietanolamida azelaico híbrido XXX

E

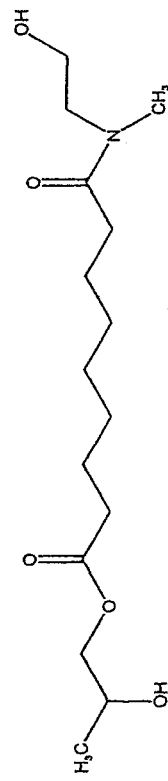
FIGURA 10

éster de soja híbrido e polióis de amida



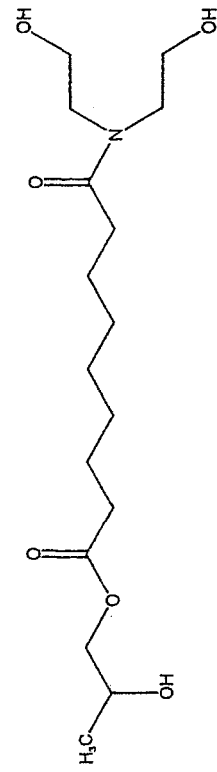
Monoglicérido Dietanolamida azelaico
híbrido funcionalidade = 4

A



1-Propileno glicol N-Metiletanolamida
funcionalidade = 2

C



dietanolamida de éster de 1-propileno glicol
azelaico híbrido – funcionalidade = 3

B

FIGURA 11