



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

(11) PI 0923833-6 B1



(22) Data do Depósito: 31/12/2009

(45) Data de Concessão: 14/04/2020

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

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

(30) Prioridade Unionista: 31/12/2008 US 61/141882.

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

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

(86) Pedido PCT: PCT US2009069921 de 31/12/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/078498 de 08/07/2010

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

(57) Resumo: MÉTODOS PARA PRODUZIR UM ÉSTER E AMIDAS Métodos para converter ácidos graxos a ésteres altamente funcionalizados, polióis de éster, amidas e polióis de amida. Os produtos podem ser usados para fabricar poliuretano e películas de poliéster e espumas.

“MÉTODOS PARA PRODUZIR UM ÉSTER E 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 (di-hidroxilação) 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 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 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.

5 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 álcool de éster com as proporções relativas dos ácidos graxos individuais indicados. Os processos e os produtos primários de cada ácido graxo são mostrados.

10 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.

15 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 álcool de amida final.

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

25 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 éster alcoóis de ácido graxo.

A Figura 9 mostra os componentes azeláicos (C₉) principais em éster polióis de óleo de soja e polióis mistos.

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

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

10 A Figura 12 mostra um diagrama de reação com os ácidos graxos individuais presentes no ácido de soja e sua reação com ozônio na presença de glicerina.

A Fig. 13 mostra um diagrama de reação para ácido abiético com ozônio na presença de glicerina.

15 Amplamente, os métodos para a ozonólise e transesterificação de óleos biobaseados, derivados de óleo ou óleos modificados para a geração de ésteres altamente funcionalizados, éster alcoóis, 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
20 pelo menos uma ligação dupla. Pelos derivados de óleo biobaseado, entendemos derivados de óleos biobaseados, 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 biobaseados entendemos óleos biobaseados
25 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/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 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 álcool de éster 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 usado

como um reagente no processo de ozonólise que usa pelo menos um de seus grupos hidroxila na formação de ligação de éster aos componentes de ácido graxo na geração do produto 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 álcool de éster 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 hidroalílico (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). 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 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, cloreto de metileno e Nmetilpirrolidinona.

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

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.

O preço de óleos vegetais, gorduras animais e glicerina e outros polióis primários contribui significativamente ao custo total do processo descrito acima. Entre 2006 e 2008, o preço do óleo de soja de cerca de \$0,25 a 0,30 por libra (0,45 kg) e cerca de \$0,60 por libra (0,45 kg), primariamente como um resultado do plantio aumentado de milho versus sojas. Desta

maneira, o uso de uma alimentação alternativa é desejável.

Os ácidos graxos e os derivados de ácidos graxos podem ser usados como um material de alimentação alternativo que substitui parcial ou completamente os óleos biobaseados, derivados de óleo, óleos modificados e/ou polióis primários pré-esterificados com ácidos graxos e/ou monoóis pré-esterificados com ácidos graxos (descrito no Pedido Condicional U. S. Série Nº 61/141/694, depositado em 28 de dezembro de 2008, intitulado Pré-Esterificação de polióis Primários para Melhorar a Solubilidade em Solventes Usados no Processo de Poliol (Certificado do Representante Nº BAT 0142 MA) que é incorporado neste por referência), enquanto produz-se uma composição de produto similar. Os derivados de ácido graxo incluem, mas não limitam-se a, monoésteres de ácido graxo.

Os ácidos graxos derivados de óleos vegetais ou gorduras animais podem ser usados. O uso de ácido de soja (a mistura de ácidos graxos obtida quando o óleo de soja é hidrolisado) fornece uma mistura de componentes de poliol individuais que é muito similares à composição de poliol obtida quando o óleo de soja é usado. Um diagrama de reação que indica os ácidos graxos individuais presentes em ácido de soja e sua reação com ozônio na presença de glicerina é mostrado na Fig. 12. O fato que os polióis com composições similares foram obtidos quando 100 % óleo de soja ou 100 % de ácido de soja foi reagido com glicerina e o ozônio indica que a transesterificação (óleo de soja e glicerina) e esterificação (ácido de soja e glicerina) podem fornecer quase a mesma composição de poliol.

A amidificação de ácido graxos com aminas é difícil porque esta correntemente requer temperaturas em excesso de 200°C para a decomposição de sais de amina inicialmente formados. Enquanto isto não é um processo desejável, em geral, existem situações em que isto é aceitável.

Um material que pode ter utilidade excepcional como um material de alimentação é o talóleo que é derivado a partir do processo de papel kraft usado para a preparação de papel a partir da polpa de pinheiro. O talóleo não é realmente um óleo porque este é composto primariamente de ácidos graxos, tais como ácido oléico, linoléico e palmítico. (o termo "óleo" é usualmente reservado para triglicerídeos quando derivados de fontes vegetais). O talóleo também contém ácidos de resina, tais como ácido abiético que tem anéis fundidos e insaturados múltiplos que produzirão ramificações como mostrado na Fig. 13. A ramificação de poliol em geral, fornece propriedades intensificadas em espumas de poliuretano derivadas. O uso de talóleo pode ser conduzida pelo fato de que esta é correntemente muito menos cara do que o óleo de soja. Uma outra vantagem do talóleo é que este não é usado como fonte de alimentação. Consequentemente, os aumentos de preço do talóleo não resultarão da competição quanto ao uso como uma fonte de alimentos alternativa.

Os ésteres produzidos pelo processo podem ser opcionalmente amidificados para formar amidas. Um método de amidificar os ésteres para formar amidas ocorre pela reação de um álcool de amina com os ésteres para a formação de 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 para a finalização. Um catalisador de amidificação pode ser usado, embora isto não seja necessário se a álcool de amina for etanolamina, devido a seus períodos de reação relativamente curtos ou se a reação for deixada preceder para períodos de tempo adequados. Os catalisadores adequados incluem, mas não são limitados 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 álcool de amina for usado para o processo de amidificação inicial daquele usado no segundo processo de amidificação, então C9 ou diamidas híbridas de ácido azelaico (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 amida por outro lado.

POLIÓIS DE ÉSTER

A seguinte seção debate os alcoóis de glicerídeos 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.

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.

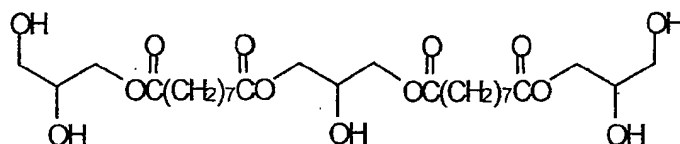
A finalização da ozonólise foi indicada por uma solução de teste de iodeto de potássio/amido e a mistura de reação foi submetida ao refluxo tipicamente uma hora ou mais no mesmo recipiente de reação. Trifluoreto de boro ou ácido sulfúrico foram removidos pelo tratamento com carbonato ou bicarbonato de 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 poliálcool 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 derivatizados 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) é 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.

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.

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 éster para formar os grupos hidroxila cobertos por 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 poliols pela lavagem de água, a solubilidade do produto de álcool de éster é correspondentemente diminuída deixando o produto de poliols 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 alcoóis de glicerídeo de óleo vegetal ou alcoóis de éster em geral, pela reação (transesterificação) da mistura de éster metílico de óleo vegetal (mostrado na Figura 4) ou qualquer mistura de éster alcalino de óleo vegetal, com glicerina ou qualquer outro poliols 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 Figura 4 (ésteres alquílicos) com um poliols, 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-pirolidinona) 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 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 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 poliol. 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 extraído 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.

Ozonólise de óleo de soja foi realizado 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 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 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, aminas alcoóis 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 combinado e espectroscopia IR indicam que os processos de amidificação primários e produtos de partida com os éster metílicos clivados após ozonólise inicial e então reagem com um álcool de amina 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 polióis de amida em seus locais olefinicos bem como os locais do triglicerídeo do ácido graxo, mas os ácidos graxos saturados a 16 % também são convertidos a alcoóis de amida ou polióis de amida 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 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 formato, quando o metanol é usado). Os

métodos que foram avaliados para minimizar este problema são listados abaixo:

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

5 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;

10 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.

15 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.

20 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).

25 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; $0,02036 \times 12 = 0,2767$ 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 termoligante, tubo pulverizador e condensador (com
5 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
10 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 a refluxo por 1 hora.

Após esfriamento em temperatura ambiente, carbonato de sódio
15 (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
20 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 ton (2032,1 kg)). 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
25 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.

5 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
10 monoéster de 1-propileno glicol e não mono-, di- ou triglicerídeos.

Quando reagindo 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
15 monoglicerídeos, 29 % de diglicerídeos e um traço de triglicerídeo (soyato de glicerila).

Exemplo 3

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

20 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
25 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 álcool de éster 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 alcoóis de amida (polióis de amida 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 monoalcoóis, 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.

Um método alternativo para oxidação foi desenvolvido que efetivamente usado ao peróxido de hidrogênio para converter a mistura de aldeído/acetil ao éster do ácido carboxílico desejado. Sem desejar a ligação por teoria, é possível que (1) o peróxido de hidrogênio oxida o acetil 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 alcoóis de amida foram feitas sob um revestimento de argônio.

A primeira etapa na preparação de alcoóis de amida foi para preparar os ésteres metílicos 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 termoligante, 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 alcoóis de amida 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 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 Ton.

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 álcool de amida ou poliol de amida obtidos a partir deste processo geral foram claros e de cor laranja e tem viscosidade moderada. As reações de análogos foram realizadas com o álcool de amina usado foi dietanolamina, diisopropanolamina, N-metiletanolamina e etanolamina.

Exemplo 6

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

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 trifluoreto de eterato de dietil boro (3,25 mL; 0,03 mol) foram adicionados ao frasco. Um termômetro, tubo pulverizador e condensador (com uma entrada de gás ligada a um borbulhador contendo 1 % em peso iodeto de potássio em 1 % de peso da solução de amido) foram ligados ao frasco de fundo redondo. O frasco foi colocado em um banho de acetona seca em uma placa agitadora magnética para manter temperatura a -68°C . O ozônio foi adicionado através do tubo pulverizador na mistura por 1 hora no qual uma solução foi retornada azul na cor. O tubo pulverizador e banho foram então removidos e a solução deixada aquecer em temperatura ambiente. Uma vez em 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 à solução, um revestimento 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 por cloreto de metileno-água fracionando 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 não dar 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 dando rendimentos moderados.

Exemplo 7

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

Óleo de soja (128,0 g; 0,15 mol; 1,74 mol dos locais reativos de ligação dupla mais os locais reativos de triglicerídeos) foi pesado em um 500 mL de frasco de fundo redondo de 3 bocas. Um agitador magnético,

metanol (266 mL) e 99 por cento de ácido sulfúrico (3,0 mL; 0,06 mol) foram adicionados ao frasco. Um termoligante e condensador foram ligados ao frasco de fundo redondo. Um revestimento de aquecimento e agitar a placa foram colocados sob o frasco e a mistura foi submetida a refluxo por 3 horas (em que a mistura heterogênea tornar-se homogênea. O revestimento de aquecimento foi então substituído com um banho de água para manter a temperatura em torno de 20°C. Um tubo pulverizador foi ligado ao frasco e uma entrada de gás com um borbulhador contendo 1 % em peso de iodeto de potássio em 1 % de peso da solução de amido foi ligada ao condensador. Ozônio foi adicionado através do tubo pulverizador na mistura por 14 horas. O banho de água foi então substituído com um revestimento de aquecimento e a temperatura foi aumentada a 45°C. Ozônio foi interrompido após 7 horas e a solução foi submetida a refluxo por 5 horas. Ozônio foi então reiniciado e pulverizado na 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 por cloreto de metileno-água fracionando 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 não dar 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 146,3 g do líquido claro e amarelo claro. A destilação inicial da extração de metanol ou continuada de todas as camadas aquosas com cloreto de metileno devem ter este rendimento melhorado.

Exemplo 8

Este exemplo ilustra amidificação dos ésteres metílicos clivados por ácido graxo sem o uso do catalisador.

Os ésteres metílicos de metanol transesterificados por óleo de

soja (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 na pressão ambiente. Deste modo, um período de tempo foi um tanto menos do que 16 horas. A reação foi mostrada ser completa pela perda do pico do éster a 1730 cm⁻¹ neste espectro infravermelho. O excesso de etanolamina foi removido pela destilação a vácuo.

10 Exemplo 9

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

A amidificação da cadeia principal dos ésteres pode ser realizada não apenas pelo uso dos ácidos de Lewis e ácidos de Bronsted, mas também usando as bases tal 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 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 o metanol foi coletado pela destilação de caminho curto. A mistura de reação foi purificada pelo fracionamento de acetato de etila/água para produzir o produto desejado a cerca de 98 % de rendimento. A espectroscopia RMN de próton indicou uma pureza de cerca de 98 % de pureza com a balança sendo os 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 pelo catalisador livre, mas diminuído, com uma ampla faixa de aminas. Ver Exemplo 8.

Exemplo 10

Este exemplo mostra o uso de ácidos graxos amidificados na cadeia principal de triglicerídeos (amidas de soja) para produzir materiais de amida/éster de soja híbrida tal como aqueles mostrados na Figura 11.

As amidas de soja (ácidos graxos amidificados na cadeia principal de triglicerídeos como descrita no Exemplo 9) podem ser convertidas a um ensaio de híbridos de amida/éster com relação no componente de azelato. Óleo de soja dietanolamida (200,0 g; do Exemplo 9) foi ozonizado por 26 horas a 15 a 25°C na presença de 500 g do propileno glicol usando 1 litro de clorofórmio como solvente e 51,65 mL de eterato de dietil de trifluoreto de boro. Após o tratamento de ozônio, a solução foi submetida a refluxo por 1,5 horas. A mistura de reação foi neutralizada pela agitação por 3 horas com 166,5 g de carbonato de sódio em água a 300 mL. Estas soluções foram colocadas em um funil separador de 6 litros contendo 1350 mL de água. A camada de clorofórmio foi removida e a camada de água foi extraída novamente com 1325 mL de acetato de etila. O acetato de etila e 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 do material que constitui um rendimento de 81 %. O valor de hidroxila obtido no material foi 343,6.

Para ilustrar a estrutura química desta mistura, apenas o componente de azelato resultante (o maior componente) deve ter a funcionalidade de dietanolamida em um final e o éster de propileno glicol de outro final. (este produto então deve ser amidificado com uma amida diferente para criar um sistema de amida híbrido tal como um da Figura 10 E).

Exemplo 11

Este exemplo mostra a amidificação de soja derivado de

óleos para aumentar o valor de hidroxila.

A amidificação pode ser aplicada ao derivado de óleos, tal como óleo de soja hidroformilado e óleo de soja hidrogenado epoxidado, para aumentar o valor de hidroxila e reatividade.

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

Este produto foi tanto nos grupos de hidroxila primários (a partir da estrutura de dietanolamida) e quanto nos grupos de hidroxila secundários junto com a cadeia de ácido graxo.

15 Exemplo 12

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

20 8 g dos ésteres etílicos de soja (produto de ozonólise e refluxo de óleo de soja em etanol com análogos de estruturas individuais aquelas mostradas 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
25 foi analisada usando espectroscopia RMN que mostrou cerca de 54 % de produto de glicerídeo e balança sendo material de partida do éster etílico. 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 RMN que indicou 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 éster metílicos de soja (produto de ozonólise e refluxo de óleo de soja em metanol usando ácido sulfúrico como catalisador 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 elevada a 130°C por 2 horas com vácuo sendo aplicado por 2 minutos finais de aquecimento. A reação foi analisada pela espectroscopia RMN que mostrou 55 % de produto de glicerídeo total com a balança sendo materiais de partida do éster metílico.

Exemplo 13

Este exemplo mostra o uso do ácido graxo de óleo de soja como material de alimentação.

135,01 g do ácido graxo de óleo de soja foi reagido com ozônio na presença de 109,06 g (0,51 equivalentes) glicerol e ácido sulfúrico (9,35 mL) em acetato de etila (2300 mL). A ozonólise foi realizada em temperatura ambiente até 93,6 % do ozônio necessária para a reação completa de ligação dupla e acetal foi liberado. A solução foi então submetida a refluxo por uma hora. A mistura foi fracionada com 885 mL de 10 % de carbonato de potássio p/p em um funil separador. A camada orgânica foi então secada com sulfato de magnésio e filtrada. 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 qualquer solvente remanescente a 60°C e 0,11 torr. O produto poliol de éster final foi mostrado ser equivalente ao poliol obtido a partir da alimentação de partida do óleo de soja.

Exemplo 14

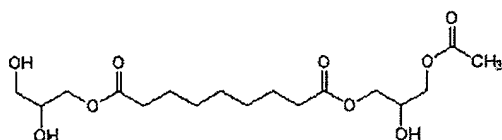
Este exemplo mostra o uso de resina de ácido graxo de polpa de madeira misturado com o óleo de soja como material de alimentação.

76,96 g de óleo de soja e 63,15 g de ácido graxo de talóleo foram reagidos com ozônio na presença de 97,17 g (0,55 equivalentes) glicerol e ácido sulfúrico (8,20 mL) em acetato de etila (2000 mL). A ozonólise foi realizada em temperatura ambiente até 95,7 % de ozônio necessário para a reação completa das ligações duplas e acetal foi liberado. A solução foi então submetida a refluxo por uma hora. A mistura foi fracionada com 1125 mL de 20 % de carbonato de potássio p/p em um separador de funil. A camada orgânica foi então secada com sulfato de magnésio e filtrada. 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 qualquer solvente remanescente a 50°C e 00 torr. O produto polioliol de éster final foi mostrado ser similar ao polioliol obtido a partir da alimentação de partida de óleo de soja.

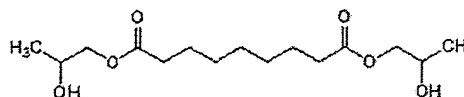
Revestimentos

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

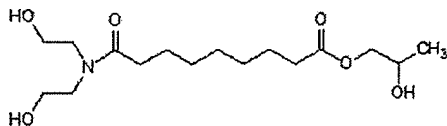
Diversos revestimentos com vários polióis usando di- e triisocianatos específicos e misturas destes foram preparados. Estes revestimentos foram testados com relação a flexibilidade (ângulo de mandril cônico), resistência química (fricções MEK duplas), adesão (adesão de hachura), resistência de impacto (impacto direto e indireto com peso de 80 lb (36,29 kg)), dureza (medido pela escala de dureza de lápis) e brilho (medido por uma série de metro de brilho especular a 60°). As seguintes estruturas são o componente azealato para selecionar éster, amida e alcoóis éster/amida híbridos, com sua funcionalidade de hidroxila correspondente, que foram preparados e testados.



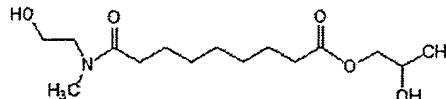
"monoglicérides" de óleo de soja coberto por acetato
funcionalidade de hidroxila aproximadamente 3



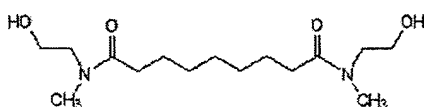
ésteres de propileno glicol de óleo de soja
funcionalidade de hidroxila aproximadamente 2



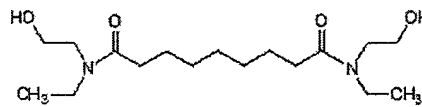
ésteres de propileno glicol de dietanolamida misturado com óleo de soja
funcionalidade de hidroxila aproximadamente 3



ésteres de propileno glicol de N-metiletanolamina misturado com óleo de soja
funcionalidade de hidroxila aproximadamente 2-N-metiletanolamina de óleo de soja
funcionalidade de hidroxila aproximadamente 2



N-etiletanolamida de óleo de soja funcionalidade de
hidroxila 2



N-etiletanolamida de óleo de soja funcionalidade de
hidroxila 2

Os seguintes isocianatos comerciais (com nomes comerciais, abreviações e funcionalidade de isocianato) foram usados no trabalho de revestimento: difenilmetano 4,4'-diisocianato (ME 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 MDI polimérico); Bayhydur 302 (Bayh. 302, um trímero de hexametileno 1,6-diisocianato, trifuncional); e 2,4-toluenodiisocianato (TDI, difuncional).

Os revestimentos foram inicialmente curados a 120°C por 20 minutos usando 0,5 % de dilaurato de dibutiltina, mas torna-se evidente que a cura a 163°C por 20 minutos dando os revestimentos de desempenho mais alto de modo que a cura em temperatura mais alta seja 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 brilho alto é avaliado nos revestimentos e leitura de brilho 60° de 90 a 100° são considerados a 1 "muito bom" e leitura de brilho 60° aproximando 100° igual aquele requerido pela "Classe A" completa.

Exemplo 15

Revestimentos de monoglicérides de óleo de soja coberto por acetato parcialmente (e não coberto)

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

5 Quando o uso de batelada de poliol 51056-66-28, mais revestimentos foram preparados a partir das misturas de Bayhydur 302 e MDI e foi determinado que revestimentos bons completamente foram obtidos quando subrelacionam com estas composições de misturas de isocianato (relação 0,68 a 0,75). Dois dos melhores revestimentos foram
10 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). O 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 foi subrelacionado
15 por cerca de 25 % deve resultar a partir do fato quando o poliol trifuncional aproximadamente reage com isocianatos com >2 funcionalidade, uma estrutura suficientemente reticulada é estabelecida para fornecer as propriedades de bons revestimentos enquanto alguns resíduos da funcionalidade de poliol não reagem.

20 A batelada de poliol 51056-6-26, que tem um valor relativamente de hidroxila inferior do que 51056-6628, foi principalmente reagido com as misturas de Bayhydur 302, Isobond 1088 e Isonato 143L com relação de isocianato 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
25 Bayhydur 302:Isobond 1088) sendo dois dos melhores revestimentos obtidos.

Uma amostra de poliol 51056-6-26 foi formulado com uma mistura 2:1 de TDI e Bayhydur 302 com nenhum solvente e a viscosidade foi tal que esta mistura foi bem aplicada 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 polioli/isocianato não contendo quaisquer VOCs devem ser importantes por causa da formulação de tais misturas para os revestimentos de pulverização sem o uso de solventes orgânicos é de valor lato mas difícil para atingir.

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

Um revestimento foi obtido usando monoglicerídeos de óleo de soja não cobertos (51290-1132) 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 relação 1,0 e tem uma dureza de lápis 2H e um brilho 60° de 99°. Este revestimento foi taxado como um dos melhores revestimentos totais preparados.

Exemplo 16

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. 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 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
5 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
10 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
15 dureza de lápis também foi HB.

Exemplo 17

Revestimentos derivados de óleo de soja contendo componentes de hidroxietilamida

Preparação e dados de desempenho desta classe dos derivados de
20 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
25 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°.

- 5 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.
- 10 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.

- 15 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

20 dureza de lápis de HB.

Tabela 1. Resultados do teste de revestimentos de poliuretano "preparado a partir de "Monoglicérido" de óleo de soja coberto com acetato													
Amostra LRB/código da fórmula	Razão NCO/OH de temperatura 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 hachura	Impacto direto (80 lb (36,29 kg))	Impacto inverso (80 lb (36,29 kg))	Dureza de lápis *	Após pega, impressão digital	Brilho de 60 graus
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 (Dulled)	P	P	P	4B	--	--
51056-66-28/12-2105-12	75//120	10			90	P	P	P	P	P	HB	--	94,1
51056-66-28/12-2105-3	68//163	10			90	P	P	P	P	P	F	--	101,0
51056-66-28/12-2105-4 **	75//163	10			90	P	P	P	P	P	H	--	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	P	P	P	P	P	HB	--	--
51056-66-28/12-2105-16	75//120	50			50	P	F	P	P	P	5B	--	--
51056-66-28/12-2105-7	68//163	50			50	P	P	P	P	P	HB	--	--
51056-66-28/12-2105-8	75//163	50			50	P	P	P	P	P	F	--	90,2
51290-11-32 ^u	1,00//163	50			50	P	P	P	P	P	2H	Nenhuma	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	Nenhuma	76
51059-51-19/2-2706-3	0,90//163°C	10			90	P	P	P	P	P	HB	Muito leve	79,9
51056-51-19/2-2606-8	1,0//163°C		100			P	F @ 5	F (80%)	P	P	HB	Nenhuma	97,7
51056-51-19/2-2606-9	1,0//163°C	100				F	F @ 10	F (40%)	F	P (40)	4B	Nenhuma	98,7
51290-6-26/2-0206-1	90//163°C				100	P	P	P	P	P	4B	Leve	--
51290-6-26/2-0206-2	90//163°C		50		50	P	P	P	P	P	HB	Nenhuma	94,0
51290-6-26/2-0206-3 **	90//163°C		90		10	P	P	P	P	P	H	Nenhuma	96,2
51290-6-26/2-2606-1 **	1,0//163°C		90		10	P	P	P	P	P	2H	Nenhuma	96,6
51290-6-26/2-0206-4	90//163°C		50		50	P	P	P	P	P	HB	Nenhuma	97,0
51290-6-26/2-0206-5	90//163°C		90		10	P	F @ 6	P	P	P	HB	Nenhuma	--
(a) os revestimentos são de 1,5 a 2,0 mil mm de espessura (seco) e curado com 0,5 % (de composição total) diluente de dibutilstano por 20 minutos. (b) Valores de hidrofilia: 51056-66-28 (28B), 51056-51-19 (215), 51920-6-26 (250). (c) Escala de dureza de lápis: (mais macio) 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, 9H (mais duro). (d) 51290-11-32: monoglicérido não coberto tendo valor de hidrofilia 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" ^b ésteres de óleo de soja coberto com acetato													
Amostra LRB ^b /código fórmula	Razão NCO/OH da 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 hachura	Impacto direto (80 lb (36,29 kg))	Impacto inverso (80 lb (36,29 kg))	Dureza de lápis ^c	Após pega, impressão digital	Brilho de 60 graus
52190-9-25/1-2306-4	1,39//163			50	50	P	P (SI dull)	P	P	P	HB	Nenhuma	95,6
52190-9-25/1-2306-5	1,39//163			90	10	P	P (SI dull)	P	P	P	HB	Nenhuma	--
52190-9-25/1-2506-1	1,39//163		100			P	F @ 7	F 40%	F	F	5B	Nenhuma	--
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			F	F @ 7	F 60%	F	F	5B	Nenhuma	--
51920-9-25/2-2606-11	1,00//163				100	A película foi muito pegajosa para realizar os testes							
51920-9-25/2-2606-12	1,00//163	100				P	F @ 5	P	P	P	5B	Muito leve	96,2

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

resultados de teste de revestimento de poliuretano * preparado a partir de derivados de hidroxietilamida de óleo de soja												
amostra LRB/código da fórmula	razão NCO/OH temperatura de cura °C	porcentagem de isocianato				resultados de teste de revestimentos					Brilho de 60 graus	
		MDI	Isonate 143L	Isobond 1088	Bayh, 302	ângulo de mandril cônico	fricções MEK (100)	adesão de hachura	de impacto direto (80 lb (36,29 kg))	de impacto inverso (80 lb (36,29 kg))		após pega, impressão digital
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	98
51056-95-28/1-2606-1	,44//163	Compare To 12-2105-171			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	Nenhuma 86,3
51056-95-28/2-2606-10	1,00//163	100				F	P	F (60%)	P	P	HB	Nenhuma 102,7
51056-95-28/2-2706-6	1,00//163			100		F	F @ 80	F (65%)	P	P	HB	Nenhuma 71,6
51056-95-28/1-2706-2	,44//163		50	50		P	F @ 10	P (90%)	P	P	HB	Nenhuma
51056-95-28/1-2706-4	,44//163		25	25	50	P	F @ 7	P	P	P	5B	Nenhuma
51056-95-28/1-2706-5	,44//163		37,5	37,5	25	P	F @ 10	P	P	P	4B	Nenhuma
ésteres de (cadeia principal)-propileno glicol de N-metiletanolamida de óleo de soja												
51056-73-31/12-1505-5	,57//163	50			50	P	P	P	P	P	HB	Nenhuma 101,0
51056-73-31/1-0506-2	,63//163		100			P	F @ 5	P	P	P	5B	Nenhuma
51056-73-31/1-0506-4	,63//163	10	90			P	F @ 5	P	P	P	5B	Nenhuma
ésteres SBO metílicos totalmente anidificados com N-metiletanolamina												
51056-79-33/1-1006-1	,73//163		100			P	F @ 5	P	P	P	HB	Nenhuma
51056-79-33/1-1006-2	,73//163	10	90			P	F @ 5	P	P	P	HB	Nenhuma
(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 hidroxila: 52190-9-25, (c) Escala de dureza de lápis: (mais macio) 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, 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) diluente de dibutilstano por 20 minutos, (b) Valores de hidroxila: 52190-9-25, (c) Escala de dureza de lápis: (mais macio) 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, 9H (mais duro)

As espumas de poliuretano podem ser feitas usando-se os alcoóis de éster, polióis de éster, alcoóis de amida 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).

Enquanto as espumas da invenção descritas aqui constituem presentemente as formas de realização preferidas, muitas outras são possíveis. Aqui, não é pretendido mencionar todas as formas equivalentes ou ramificações possíveis da invenção. Também é entendido que os termos usados aqui sejam meramente descritivos, em vez de limitação e que várias mudanças possam 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 ácido graxo com ozônio e álcool em uma temperatura entre -80°C e 80°C para produzir produtos intermediários e

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 de produtos intermediários em locais de ligação duplos e substancialmente todos os grupos de ácido carboxílico de ácido graxo são esterificados a ésteres.

10

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ácido graxo é derivado de óleo vegetal ou gordura animal.

3. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ácido graxo compreende talóleo.

15

4. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o ácido graxo é reagido na presença de um catalisador de ozonólise.

5. Método de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o catalisador de ozonólise é selecionado de ácidos de Lewis e ácidos de Bronsted.

20

6. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o ácido graxo é reagido na presença de um solvente.

7. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o solvente é selecionado de solventes de éster, solventes de cetona, solventes clorados, solventes de amida ou combinações dos mesmos.

25

8. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o álcool é um poliol primário, e em

que o éster é um álcool de éster.

9. Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o poliol primário é selecionado de glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, 1,2-propileno glicol, 1,3-propileno glicol, etileno glicol, glicose, sorbitol, frutose, frutose reduzida, sacarose, aldoses, alditóis, cetoses, cetoses reduzidas, dissacarídeos 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 em que amidificar os ésteres para formar amidas acontece na presença de um catalisador de amidificação.

12. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 11, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente reagir um ou mais de um óleo biobaseado, derivado de óleo, ou óleo modificado, um poliol primário, um poliol primário pré-esterificado ou um monoálcool pré-esterificado com o ácido graxo, ozônio e álcool.

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

A. amidificar um ácido graxo de modo que substancialmente todos os ácidos graxos sejam amidificados;

B. reagir o ácido graxo amidificado com ozônio e álcool em uma temperatura entre -80°C e 80°C para produzir produtos intermediários;

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 de produtos intermediários em locais de ligação duplos para produzir um éster/amida híbrido.

14. Método de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o ácido graxo é derivado de óleo vegetal ou gordura

animal.

15. Método de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o ácido graxo compreende talóleo.

5 13 a 15, caracterizado pelo fato de que a amidificação do ácido graxo compreende reagir um álcool de amina com um éster de ácido graxo.

17. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 13 a 16, caracterizado pelo fato de que a amidificação do ácido graxo acontece na presença de um catalisador de amidificação.

10 18. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 13 a 17, caracterizado pelo fato de que o ácido graxo é reagido na presença de um catalisador de ozonólise.

15 19. Método de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que o catalisador de ozonólise é selecionado de ácidos de Lewis e ácidos de Bronsted.

20. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 13 a 19, caracterizado pelo fato de que o ácido graxo é reagido na presença de um solvente.

20 21. Método de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que o solvente é selecionado de solventes de éster, solventes de cetona, solventes clorados, solventes de amida ou combinações dos mesmos.

22. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 13 a 21, caracterizado pelo fato de que o álcool é um poliol, e em que o éster é um álcool de éster.

25 23. Método de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que o poliol é selecionado de glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, 1,2-propileno glicol, 1,3-propileno glicol, etileno glicol, glicose, sorbitol, frutose, frutose reduzida, sacarose, aldoses, alditóis, cetoses, cetoses reduzidas, dissacarídeos ou combinações dos mesmos.

24. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 13 a 23, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente amidificar os ésteres para formar amidas.

5 25. Método de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que amidificar os ésteres para formar amidas compreende reagir um álcool de amina com os ésteres para formar os alcoóis de amida.

26. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 24 a 25, caracterizado pelo fato de que amidificar os ésteres para formar amidas acontece na presença de um catalisador de amidificação.

10 27. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 13 a 26, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente reagir um óleo biobaseado, derivado de óleo, ou óleo modificado, um poliol primário, ou um poliol primário pré-esterificado, com o ácido graxo, ozônio e álcool.

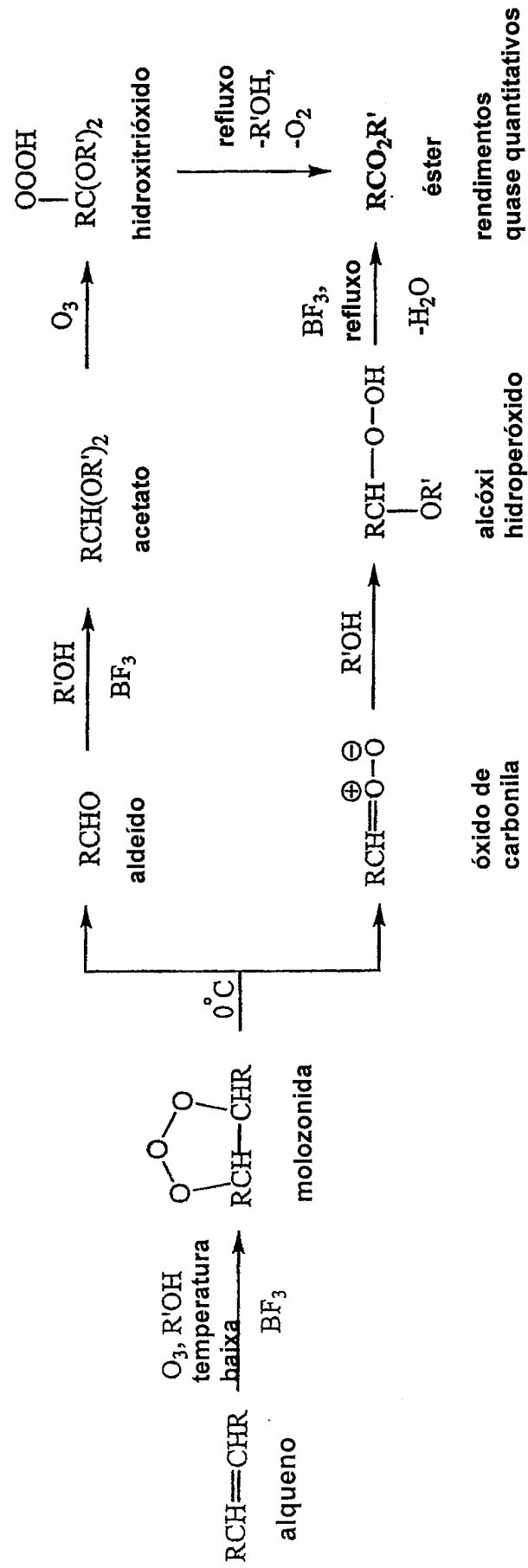


FIGURA 1

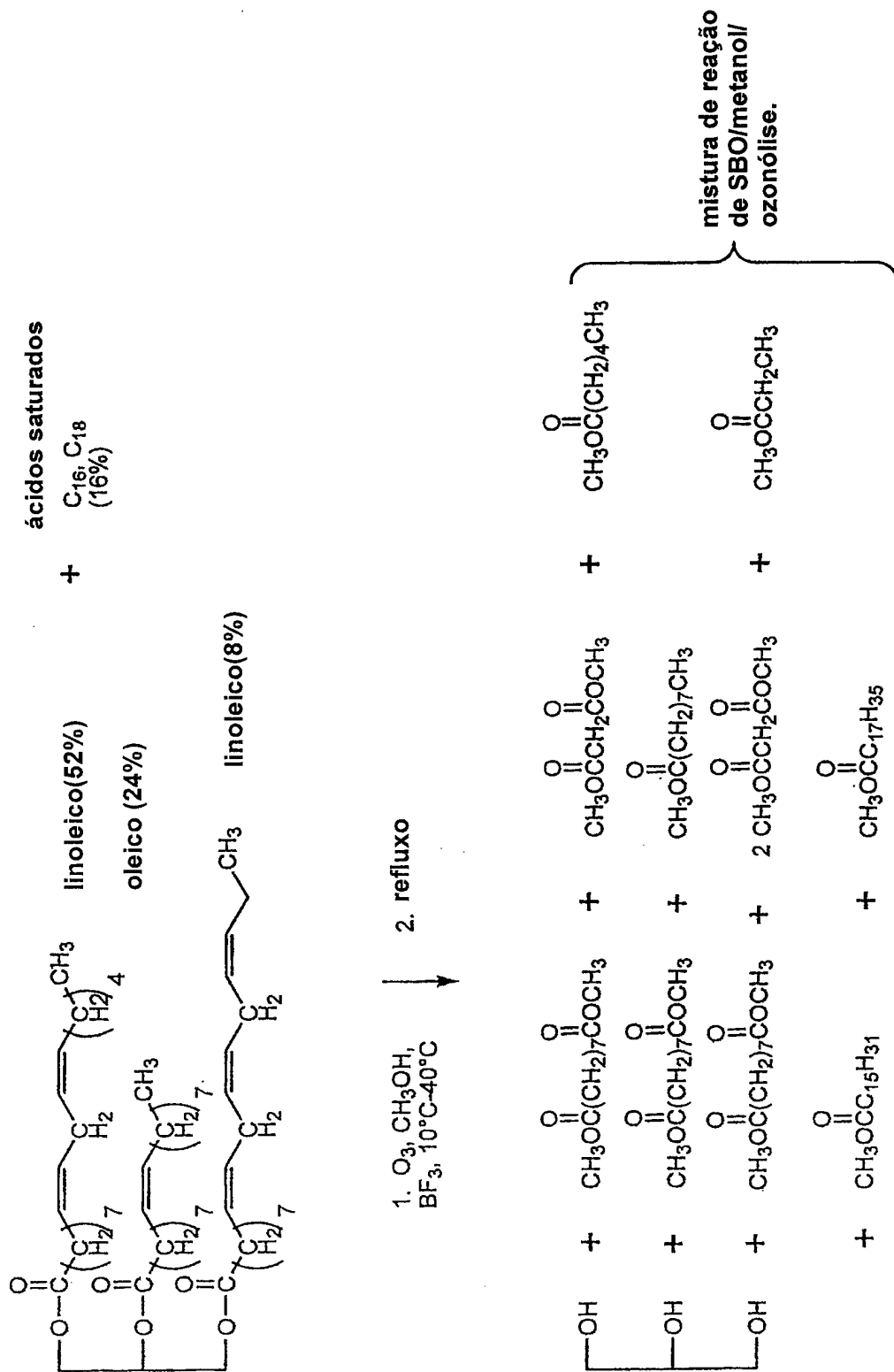
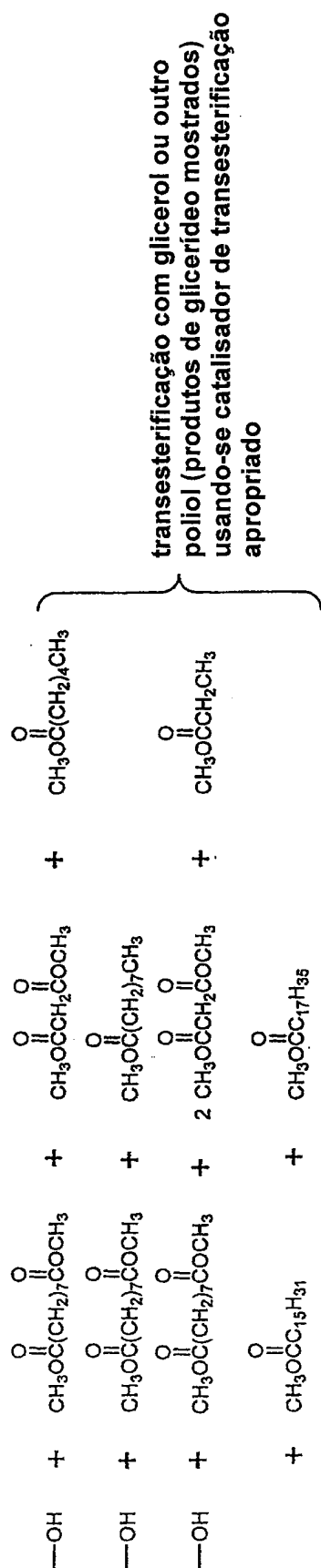


FIGURA 4



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

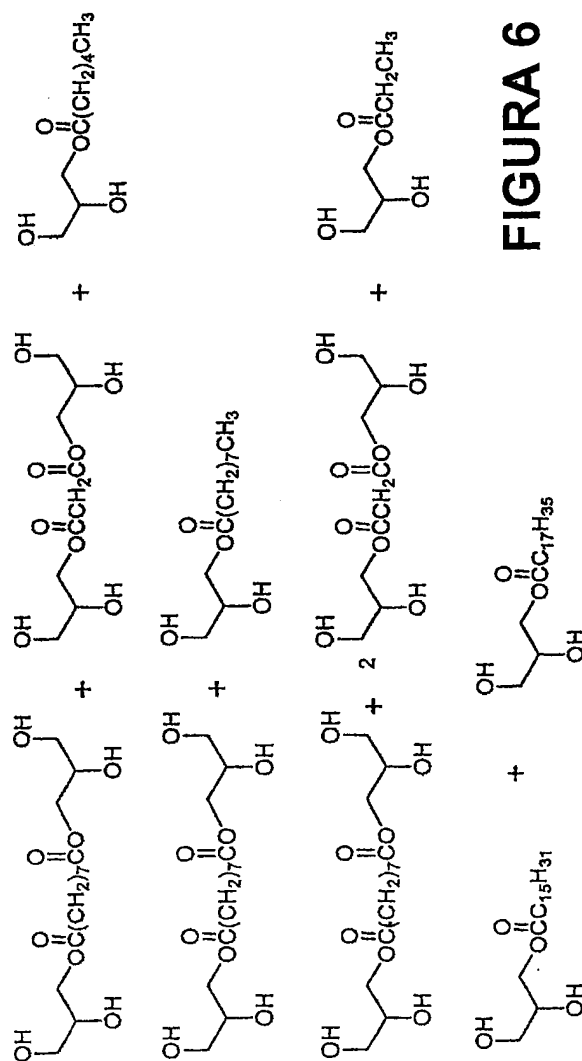


FIGURA 6

Amidificação direta de óleo de soja

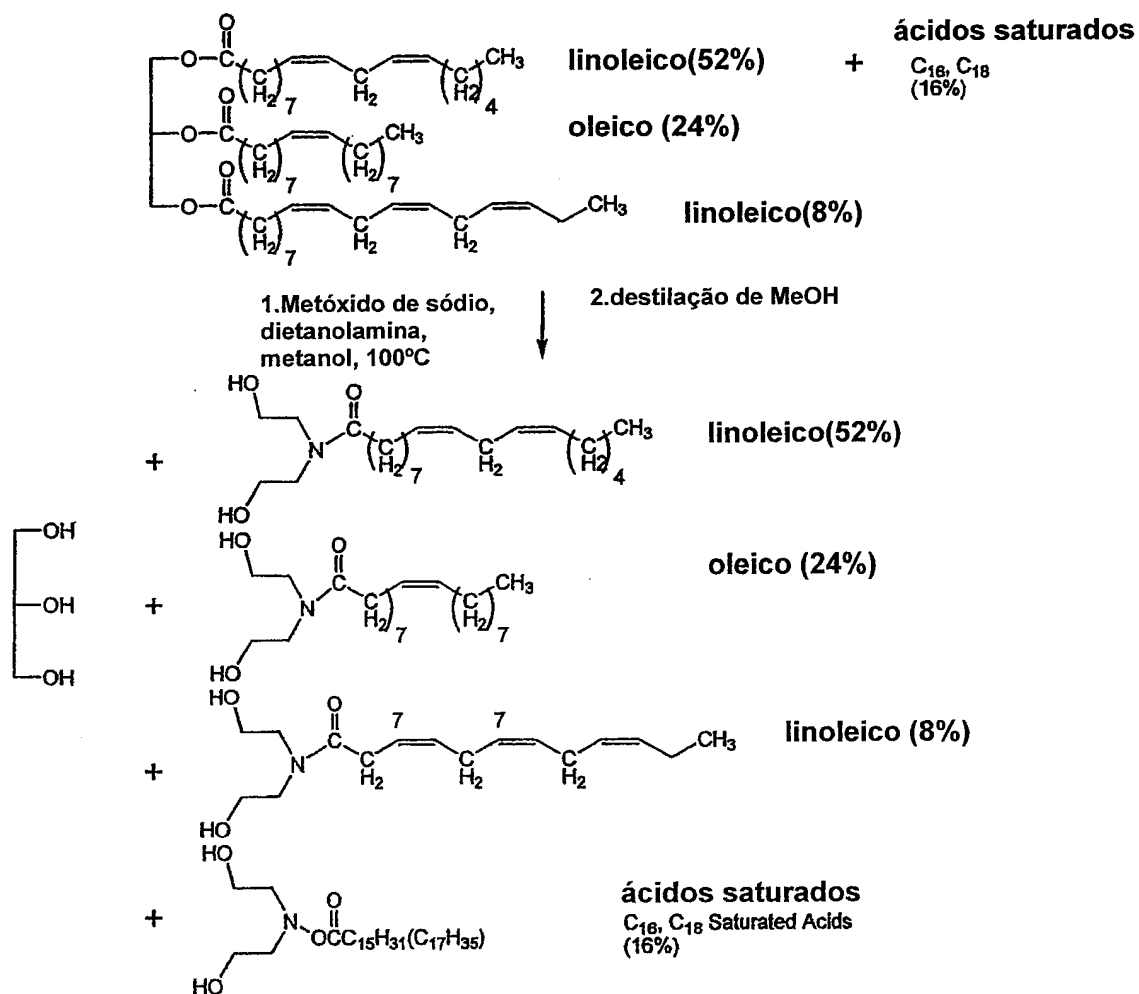


FIGURA 7

Transesterificação de óleo de soja

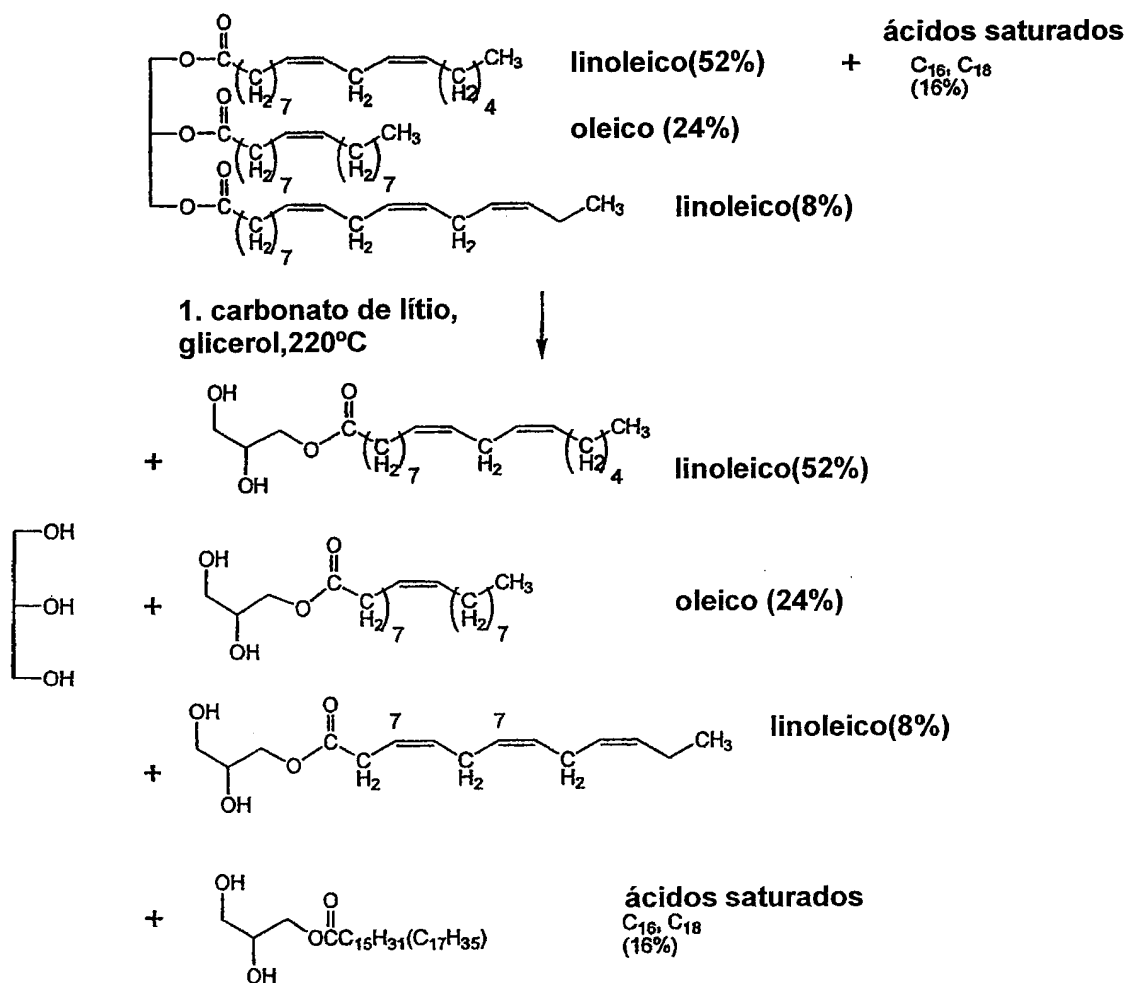
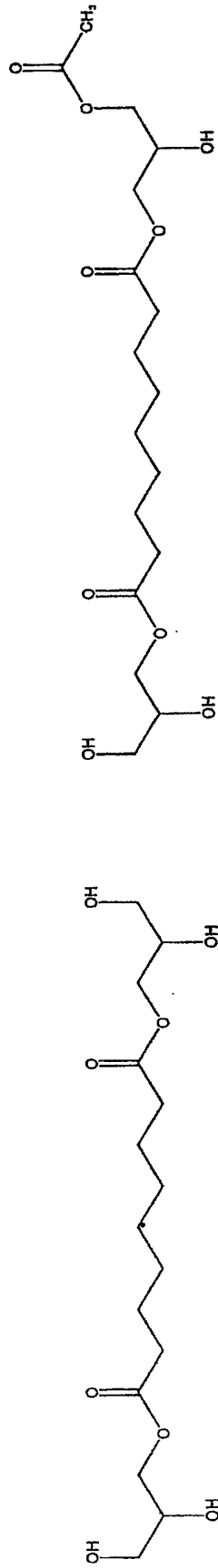


FIGURA 8

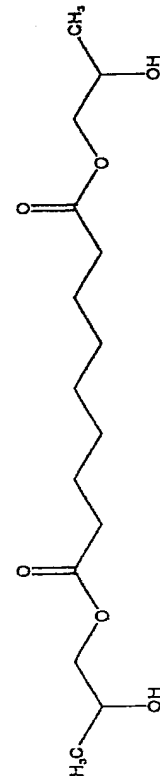
Componentes azelaicos principais (C9) em éster polióis e polióis mistos de óleo de soja



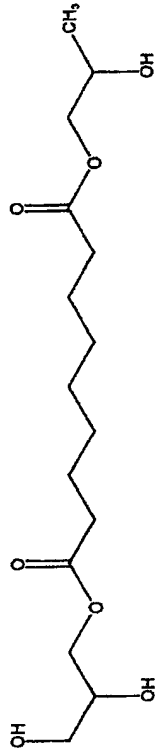
bis(1-Monoglicerídeo) azelaico
funcionalidade = 4

bis(1-Monoglicerídeo) azelaico coberto
por acetato funcionalidade = 3

B



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



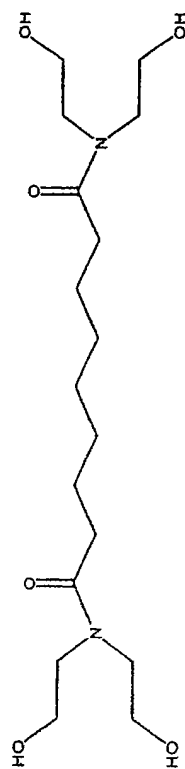
éster de 1-Monoglicerídeo 1-Propileno
glicol azelaico híbrido funcionalidade = 3

C

D

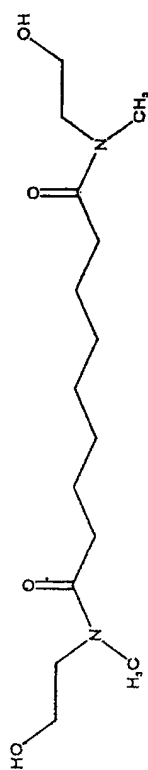
FIGURA 9

polióis de amida azelaicos e polióis de amida híbridos



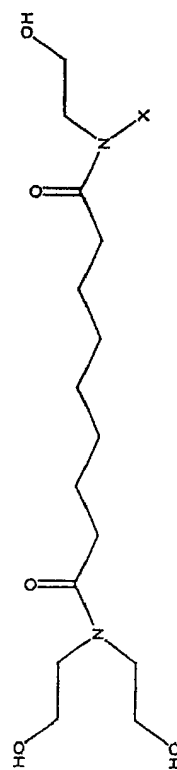
Bis(Dietanolamida) azelaico
funcionalidade = 4

A



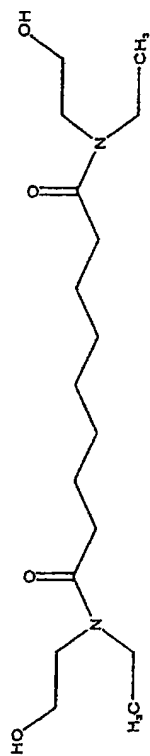
Bis(N-Etiletanolamida) azelaico
funcionalidade = 2

C



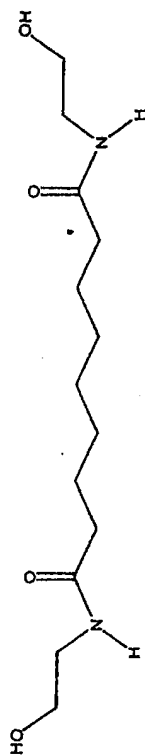
Dietanolamida azelaico híbrido XXX

E



Bis(N-Etiletanolamida) azelaico
funcionalidade = 2

B

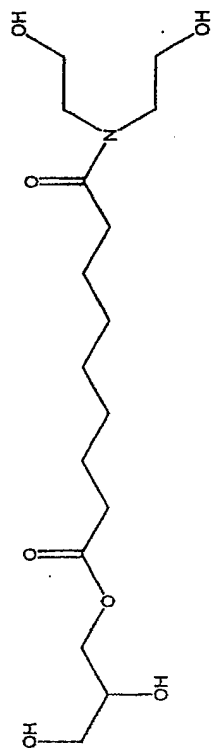


Bis(Etanolamida) azelaico
funcionalidade = 2

D

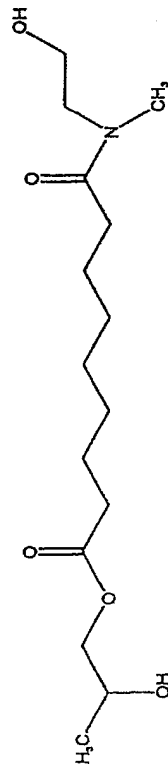
FIGURA 10

éster de soja híbrido e polióis de amida



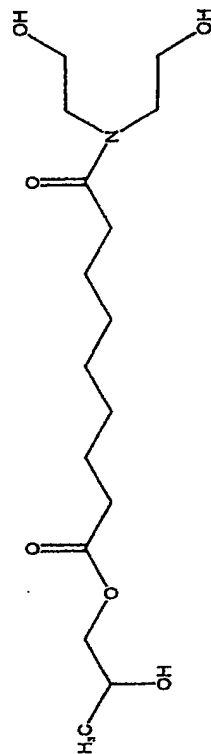
1-Monoglicerídeo Dietanolamida azelaico
híbrido funcionalidade = 4

A



1-Propileno glicol N-Metiletanolamida
funcionalidade = 2

C



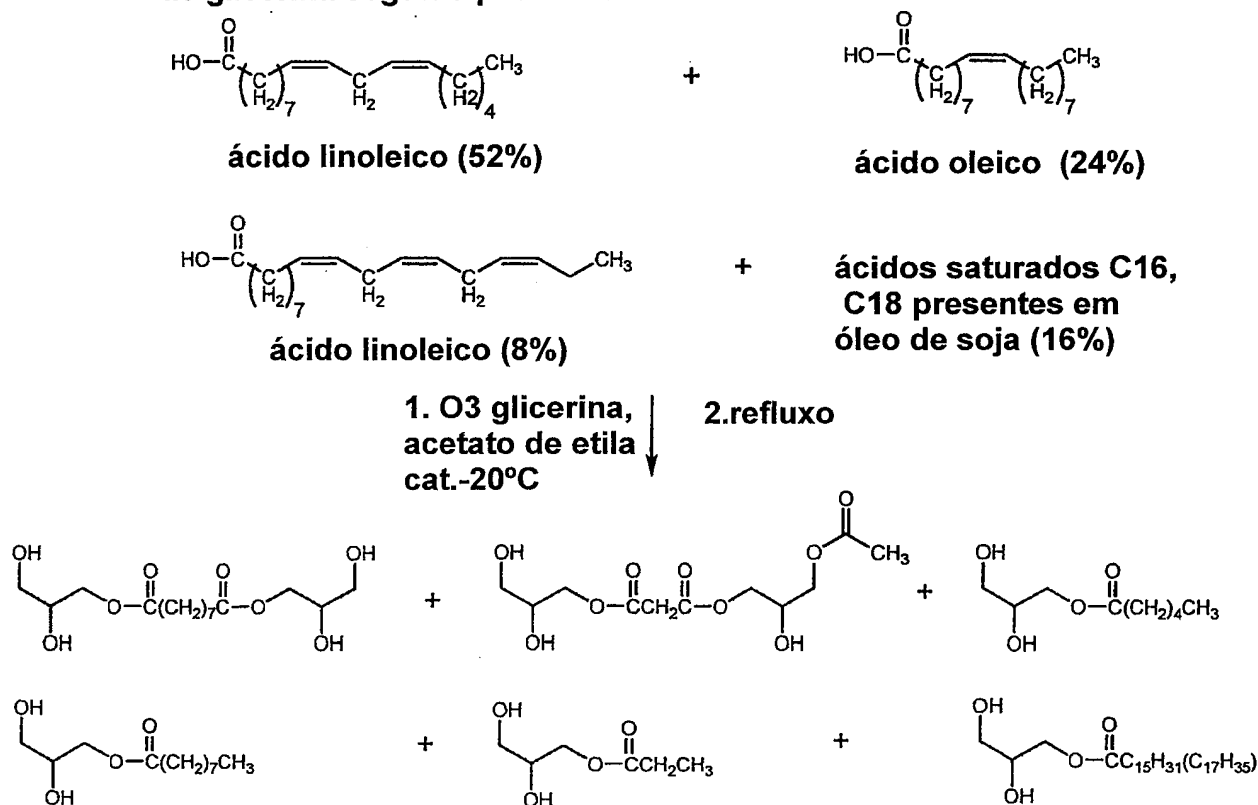
dietanolamida de éster de 1-propileno
glicol azelaico híbrido
funcionalidade = 3

B

FIGURA 11

FIGURA 12

Ozonólise de ácido de soja em acetato de etila na presença de glicerina seguido por refluxo



Ozonólise de ácido de soja em acetato de etila na presença de glicerina seguido por refluxo

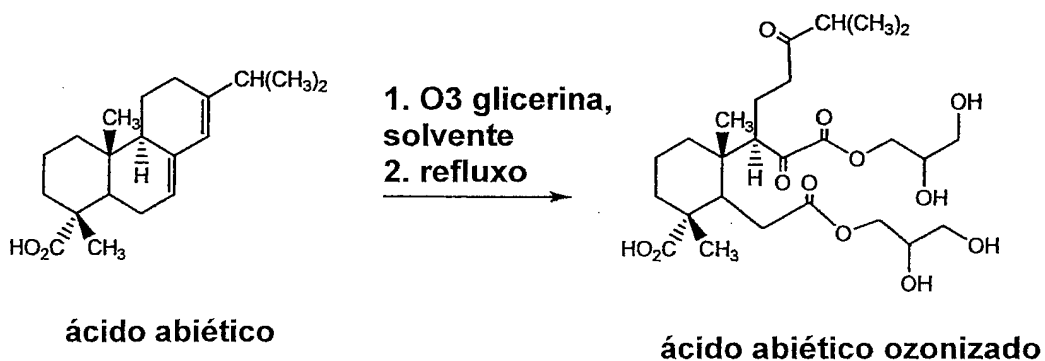


FIGURA 13