

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 415 859**

51 Int. Cl.:

C08G 18/36 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2010** **E 10729906 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2013** **EP 2451855**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de polioles a base de materias primas regenerativas**

30 Prioridad:

10.07.2009 EP 09165143

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

29.07.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**KUNST, ANDREAS;
SCHELPER, MICHAEL;
TELES, JOAQUIM HENRIQUE;
ELING, BEREND;
REUBER, JENNY y
TEBBEN, GERD-DIETER, DR.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 415 859 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Procedimiento para la obtención de polioles a base de materias primas regenerativas

Es objeto de la invención un procedimiento para la obtención de polioles a base de aceites naturales, en especial para la obtención de poliuretanos.

5 Los poliuretanos se emplean en muchos campos técnicos. Su obtención se efectúa habitualmente mediante reacción de poliisocianatos con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato, en presencia de agentes propulsores, así como, en caso dado, catalizadores y agentes auxiliares y/o aditivos habituales.

10 Los componentes de partida de poliuretano a base de materias primas regenerativas han ganado importancia recientemente. En especial en el caso de compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato se pueden emplear aceites y grasas naturales, que se modifican habitualmente antes del empleo en aplicaciones de poliuretano, para introducir al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato. En el caso de modificaciones químicas se funcionalizan con hidroxilo casi siempre grasas y/o aceites naturales, y en caso dado se modifican en uno o varios pasos adicionales. Como ejemplos de aplicaciones de derivados grasos y/o
15 aceites hidroxilo-funcionalizados en sistemas de PU cítense, a modo de ejemplo, la WO 2006/116456 y la WO2007/130524.

Los átomos de hidrógeno reactivos necesarios para el empleo en la industria de poliuretanos, como se ha descrito anteriormente, se deben introducir en los aceites, que se presentan en la naturaleza en la mayor parte de los casos, por medio de procedimientos químicos. A tal efecto, según el estado de la técnica existen esencialmente
20 procedimientos que aprovechan los dobles enlaces presentes en los ésteres de ácidos grasos de numerosos aceites. Por una parte se pueden oxidar grasas mediante reacción con ácidos percarboxílicos en presencia de un catalizador, para dar los correspondientes epóxidos grasos, o bien de ácidos grasos. La siguiente apertura de anillo, catalizada por ácidos o bases, de los anillos de oxirano en presencia de alcoholes, agua, ácidos carboxílicos, halógenos o hidrácidos halogenados, conduce a la formación de grasas, o bien derivados grasos, funcionalizados con hidroxilo, descrita, a modo de ejemplo, en WO 2007/127379 y US 2008076901. El inconveniente de este procedimiento
25 consiste en que para el primer paso de reacción (epoxidación) se deben emplear materiales muy resistentes a la corrosión, ya que éste se lleva a cabo a escala industrial con ácido perbórico corrosivo, o con ácido peracético. Además, el ácido percarbónico diluido que se produce se debe concentrar de nuevo por destilación y recircular tras la obtención para un procedimiento económico, lo que hace necesario el empleo de instalaciones de destilación resistentes a la corrosión y que requieren, por consiguiente, energía y costes elevados.
30

Otra posibilidad de funcionalización hidroxilo consiste en hidroformilar en primer lugar la grasa insaturada, o bien el derivado de ácido graso, en un primer paso de reacción en presencia de un catalizador que contiene cobalto o rodio con una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno (gas de síntesis), e hidrogenar a continuación las funciones aldehído introducidas con este paso de reacción con un catalizador apropiado (por ejemplo níquel Raney) para dar
35 grupos hidroxilo (véase la WO 2006/12344 A1, o también J. Mol. Cat. A. 2002, 184, 65 y J. Polym. Environm. 2002, 10, 49). No obstante, en esta vía de reacción se debe considerar que en primer lugar, también para el primer paso de reacción de hidroformilación, es necesario el empleo de un catalizador y un disolvente, que se deben recuperar de nuevo igualmente, y purificar, o bien regenerar, para una obtención económica.

La EP1170274A1 describe un procedimiento para la obtención de aceites hidroxílicos, oxidándose aceites insaturados en presencia de oxígeno ambiental. Un inconveniente consiste en que con este procedimiento no se pueden conseguir grados de funcionalización elevados, y la reacción se debe efectuar a temperaturas elevadas, lo que conduce a descomposición parcial de la estructura grasa.
40

Otra posibilidad para introducir funciones hidroxilo en grasas consiste en disociar la grasa, o bien el derivado graso, en presencia de ozono, y reducir la misma a continuación para dar el derivado hidroxigraso (véase Biomacromolecules 2005, 6, 713; J. Am. Oil Chem. Soc. 2005, 82, 653 y J. Am. Oil Chem. Soc. 2007, 84, 173). También este proceso se debe efectuar en un disolvente, y se lleva a cabo habitualmente a temperaturas reducidas (-10 a 0°C), lo que se convierte igualmente en costes de elaboración relativamente elevados. Las características técnicas de seguridad de este proceso requieren además la puesta a disposición intensiva en costes de medidas de seguridad, como técnica de medida y regulación, o la conservación en cámaras.
45

En Adv. Synt. Catal. 2007, 349, 1604 se describe la cetonización de grasas por medio de gas hilarante. Los grupos cetona se pueden transformar en grupos hidroxilo. No obstante, no se encuentra referencia a la elaboración subsiguiente de estos productos.
50

Una posibilidad de obtención de polioles a base de materias primas regenerativas para poliuretanos consiste en hacer reaccionar grasas insaturadas que se presentan en la naturaleza, como por ejemplo aceite de habas de soja,

5 aceite de girasol, aceite de colza, etc, o correspondientes derivados grasos, como ácidos grasos o sus monoésteres, mediante correspondiente derivatización, para dar grasas hidroxifuncionalizadas, o bien derivados de ácidos grasos hidroxifuncionalizados. Estos materiales se pueden emplear directamente para la correspondiente aplicación de PU, o alternativamente, tras adición complementaria de óxidos de alquileo a las funciones OH en grasa hidroxifuncionalizada, o bien derivado graso hidroxifuncionalizado. Se pueden encontrar ejemplos de la reacción de derivados hidroxigrasos con óxidos de alquileo y el empleo de productos de reacción en aplicaciones de poliuretano, a modo de ejemplo, en la WO 2007/143135 y la EP1537159. En este caso, la adición se efectúa en la mayor parte de los casos con ayuda de los denominados catalizadores de cianuro metálico doble.

10 Era tarea de la presente invención poner a disposición poner a disposición polioles a base de materias primas regenerativas, en especial a base de grasas y derivados de ácidos grasos naturales, para aplicaciones de poliuretano, que son obtenibles de manera económica, y en las que se pueden cubrir las más diversas funcionalidades por medio de adaptación muy sencilla de los parámetros de reacción, y por consiguiente se dispone de los productos para un intervalo de aplicación amplio. En especial será posible la obtención de aceites y grasas según un procedimiento sencillo sin el empleo de materias primas costosas (catalizadores y disolventes). En este caso, la separación de catalizadores del producto de reacción será posible por vía sencilla.

15 La tarea se pudo solucionar oxidándose grasas naturales insaturadas, como aceite de habas de soja, aceite de girasol, aceite de colza, o correspondientes derivados de ácido graso, en un primer paso en presencia de monóxido de dinitrógeno, también denominado gas hilarante, para dar grasas cetonzadas, o bien derivados de ácidos grasos cetonzados, y reduciéndose éstos en otro paso de reacción en presencia de reactivos de hidrogenado, y opcionalmente en presencia de un catalizador apropiado, para dar hidroxigrasas.

Por consiguiente, es objeto de la invención un procedimiento para la obtención de polioles a base de materias primas regenerativas, que comprende los pasos

- 25 a) reacción de grasas naturales insaturadas, ácidos grasos naturales insaturados y/o ésteres de ácidos grasos con monóxido de dinitrógeno,
- b) reacción del producto obtenido en el paso a) con hidrógeno bajo empleo de un catalizado de hidrogenado.

Estos materiales se pueden emplear directamente como componente de polioli en las más diversas aplicaciones, por ejemplo en la correspondiente aplicación de PU.

30 Son preferentes las grasas naturales insaturadas, seleccionadas a partir del grupo que contiene aceite de ricino, aceite de semillas de uva, aceite de comino negro, aceite de semillas de calabaza, aceite de semillas de borraja, aceite de soja, aceite de germen de maíz, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de cacahuete, aceite de semillas de albaricoque, aceite de semillas de pistacho, aceite de almendra, aceite de oliva, aceite de nuez de macadamia, aceite de aguacate, aceite de espinillo amarillo, aceite de sésamo, aceite de cáñamo, aceite de avellana, aceite de onagra, aceite de rosa silvestre, aceite de cardo, aceite de nuez, aceite de palma, aceite de pescado, aceite de coco, talol, aceite de germen de maíz, aceite de linaza.

Son preferentes los ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos seleccionados a partir del grupo que contiene ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido vacénico, ácido petrosélico, ácido gadoleico, ácido erúcico, ácido nervónico, ácido linoleico, ácido α - y γ -linoléico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico, así como sus ésteres.

40 Como ésteres de ácido graso se pueden emplear alcoholes tanto completamente, como también parcialmente esterificados, mono- o polivalentes. Como alcoholes mono- o polivalentes entran en consideración metanol, etanol, propanol, iso-propanol, butanol, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, sorbitol, sacarosa y manosa.

45 Son especialmente preferentes las grasas naturales insaturadas seleccionadas a partir del grupo que contiene aceite de ricino, aceite de soja, palma, girasol y colza. En especial se emplea aceite de soja, palma, girasol y colza. Estos compuestos se emplean a escala industrial, en especial también para la producción de biodiesel.

50 Además de los citados aceites, también se pueden emplear aquellos aceites que se obtuvieron a partir de plantas modificadas mediante técnica génica, y que presentan otra composición de ácido graso. Además de los citados aceites, como se ha descrito, se pueden emplear igualmente los correspondientes ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos.

Los pasos de reacción a) y b) se pueden llevar a cabo independientemente entre sí, y en caso dado también por separado temporal y espacialmente. No obstante, es posible llevar a cabo los tres pasos de procedimiento

sucesivamente de manera directa. En este caso, también es posible llevar a cabo el procedimiento de manera completamente continua.

5 El paso a) se lleva a cabo preferentemente bajo presión, en especial en un intervalo de presión de 10 a 300 bar, y a temperatura elevada, en especial en un intervalo de temperatura de 200 a 350°C. En este caso, el aceite, o bien la
 10 grasa, se puede emplear en substancia, o en disoluciones de disolventes apropiados, como ciclohexano, acetona o metanol. La reacción puede tener lugar en un reactor de agitación de cualquier forma, o en un reactor tubular; en principio es posible una reacción en cualquier otro sistema de reactor. El gas hilarante empleado se puede utilizar como substancia pura, o como mezcla con gases inertes bajo las condiciones de reacción, como nitrógeno, helio, argón o dióxido de carbono. En este caso, la cantidad de gases inertes asciende como máximo a un 50 % en volumen.

Una vez concluida la reacción, la mezcla de reacción se enfría para la elaboración subsiguiente, si es necesario se elimina el disolvente, a modo de ejemplo por medio de destilación o extracción, y se alimenta al paso b) con o sin elaboración subsiguiente.

15 El producto de reacción del paso a) se hidrogena en el paso b). También esto se efectúa según procedimientos habituales y conocidos. A tal efecto, la fase orgánica del paso a), preferentemente purificada, se hace reaccionar con hidrógeno, preferentemente en presencia de un disolvente apropiado. A tal efecto, la fase orgánica se hace reaccionar entonces a una presión de 50 a 300 bar, en especial a 90 hasta 150 bar, y a una temperatura de 50 a 250°C, en especial 50 a 120°C, en presencia de catalizadores de hidrogenado. Como catalizadores de hidrogenado se emplean catalizadores heterogéneos. Preferentemente se emplean catalizadores que contienen rutenio. Los
 20 catalizadores pueden estar constituidos además por otros metales, a modo de ejemplo metales de los grupos 6-11, como por ejemplo níquel, cobalto, molibdeno, paladio o platino.

Los catalizadores se aplican preferentemente sobre soportes. Como soportes se pueden emplear los soportes habituales, como óxido de aluminio o zeolitas. En una forma preferente de ejecución de la invención se emplea carbono como material soporte.

25 Los catalizadores pueden estar hidratados. El hidrogenado se lleva a cabo preferentemente en lecho sólido.

Tras el hidrogenado se separan los disolventes orgánicos, en caso de ser empleados, el catalizador, y en caso necesario agua. El producto se purifica en caso necesario.

30 Dependiendo del tipo de grasa o derivado graso empleado en el paso de proceso a), los polioles del paso de proceso b) tienen una funcionalidad media de 2 a 6, en especial de 2 a 4, y un índice de hidroxilo en el intervalo entre 50 y 300 mg de KOH/g. Las estructuras son apropiadas en especial para la obtención de poliuretanos, en especial para espumas blandas de poliuretano, espumas duras de poliuretano y revestimientos de poliuretano. En la obtención de espumas duras de poliuretano y revestimientos de poliuretano, en principio también es posible emplear aquellos polioles a los que no se adicionaron óxidos de alquileo, es decir, polioles a base de materias primas regenerativas, en cuya obtención se llevaron a cabo sólo los pasos de procedimiento a) y b). En la obtención de
 35 espumas blandas de poliuretano, debido a sus longitudes de cadena reducidas, tales compuestos conducen a un reticulado indeseable, y por lo tanto son menos apropiados.

La obtención de poliuretanos se efectúa mediante reacción de los polioles obtenidos conforme al procedimiento según la invención con poliisocianatos.

40 La obtención de poliuretanos según la invención se efectúa mediante reacción de poliisocianatos con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato. En la obtención de espumas, la reacción se efectúa en presencia de agentes propulsores.

Respecto a los compuestos de partida empleados se debe decir en particular lo siguiente.

Como poliisocianatos entran en consideración los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, y preferentemente aromáticos polivalentes conocidos en sí.

45 En particular cítense, a modo de ejemplo: diisocianatos de alquileo con 4 a 12 átomos de carbono en el resto alquileo, como por ejemplo 1,6-diisocianato de hexametileno; diisocianatos cicloalifáticos, como por ejemplo 1,3-diisocianato y 1,4-diisocianato de ciclohexano, así como cualquier mezcla de estos isómeros, diisocianato de 2,4- y 2,6-hexahidrotoluleno, así como las correspondientes mezclas de isómeros, diisocianato de 4,4'-, 2,2'- y 2,4'-diclohexilmetano, así como las correspondientes mezclas de isómeros, diisocianatos aralifáticos, como por ejemplo
 50 diisocianato de 1,4-xilileno y mezclas de isómeros de diisocianato de xilileno, pero preferentemente di- y poliisocianatos aromáticos, como por ejemplo diisocianato de 2,4- y 2,6-toluleno (TDI), y las correspondientes mezclas de isómeros, diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano (MDI), y las correspondientes mezclas de

isómeros, mezclas de diisocianatos de 4,4'- y 2,4'-difenilmetano, poliisocianatos de polifenil-polimetileno, mezclas de diisocianatos de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano, y poliisocianatos de polifenil-polimetileno (MDI crudo), y mezclas de MDI crudo y diisocianatos de toluileno. Los di- y poliisocianatos orgánicos se pueden emplear por separado o en forma de mezclas.

5 Frecuentemente, también se emplean los denominados isocianatos polivalentes modificados, es decir, productos que se emplean mediante reacción química de di- y/o poliisocianatos orgánicos. A modo de ejemplo cítense di- y/o poliisocianatos que contienen grupos isocianurato y/o uretano. En particular entran en consideración, a modo de ejemplo, poliisocianatos orgánicos, preferentemente aromáticos, que contienen grupos uretano, con contenidos en NCO de un 33 a un 15 % en peso, preferentemente de un 31 a un 21 % en peso, referido al peso total de poliisocianato.

Los polioles obtenidos conforme al procedimiento según la invención se pueden emplear en combinación con otros compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato.

15 Como compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con isocianato, que se pueden emplear junto con los polioles obtenidos conforme al procedimiento según la invención, se emplean en especial alcoholes de poliéter y/o alcoholes de poliéster.

En la obtención de espumas duras de poliuretano, en la mayor parte de los casos se emplea al menos un alcohol de poliéter, que presenta una funcionalidad de al menos 4, y un índice de hidroxilo mayor que 250 mg de KOH/g.

20 Los alcoholes de poliéster empleados junto con los polioles obtenidos conforme al procedimiento según la invención se obtienen, en la mayor parte de los casos, mediante condensación de alcoholes polifuncionales, preferentemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente 2 a 6 átomos de carbono, con ácidos carboxílicos polifuncionales con 2 a 12 átomos de carbono, a modo de ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido acelaico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, y preferentemente ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, y los ácidos naftalindicarboxílicos isómeros.

25 Los alcoholes de poliéter empleados junto con los polioles obtenidos conforme al procedimiento según la invención tienen una funcionalidad entre 2 y 8, en especial 4 a 8, en la mayor parte de los casos.

En especial se emplean como compuestos polihidroxicos polieterpolioles, que se obtienen según procedimientos conocidos, a modo de ejemplo mediante polimerización aniónica de óxidos de alquileo en presencia de hidróxidos metálicos alcalinos.

30 Como óxidos de alquileo se emplean preferentemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo se pueden emplear por separado, de manera alternante, sucesivamente, o como mezclas.

35 Como moléculas iniciadoras entran en consideración, a modo de ejemplo: agua, ácidos dicarboxílicos orgánicos, como por ejemplo ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico y ácido tereftálico, diaminas alifáticas y aromáticas, en caso dado N-mono-, N,N- y N,N'-dialquil-substituidas, con 1 a 4 átomos de carbono en el resto alquileo, como por ejemplo etilendiamina, en caso dado mono- y dialquilsustituida, dietilentriamina, trietilentetraamina, 1,3-propilendiamina, 1,3-, o bien 1,4-butilendiamina, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- y 1,6-hexametilendiamina, anilina, fenilendiaminas, 2,3-, 2,4-, 3,4- y 2,6-toluilendiamina, y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diaminodifenilmetano.

Como moléculas iniciadoras entran además en consideración: alcanolaminas, como por ejemplo etanolamina, N-metil- y N-etiletanolamina, dialcanolaminas, como por ejemplo dietanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina y trialcanolaminas, como por ejemplo trietanolamina y amoniaco.

40 Además se emplean alcoholes polivalentes, en especial di- y/o trivalentes, como etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerina, pentaeritrita, sorbita y sacarosa, fenoles polivalentes, como por ejemplo 4,4'-dihidroxdifenilmetano y 4,4'-dihidroxdifenil-2,2-propano, resoles, como por ejemplo productos de condensación oligómeros de fenol y formaldehído, y condensados de Mannich a partir de fenoles, formaldehído y dialcanolaminas, así como melamina.

45 Los polieterpolioles poseen una funcionalidad preferentemente de 3 a 8, y en especial 3 a 6, e índices de hidroxilo preferentemente de 120 mg de KOH/g a 770 mg de KOH/g, y en especial 240 mg de KOH/g a 570 mg de KOH/g.

50 A los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato pertenecen también los prolongadores de cadenas y reticulantes, empleados concomitantemente en caso dado. No obstante, para la modificación de las propiedades mecánicas se ha mostrado ventajosa la adición de agentes de prolongación de cadenas difuncionales, agentes de reticulada trifuncionales, y de funcionalidad más elevada, o en caso dado también mezclas de los mismos. Como agentes de prolongación de cadenas y/o agentes reticulantes se emplean

preferentemente alcanolaminas, y en especial dioles y/o trioles con pesos moleculares menores que 400, preferentemente 60 a 300.

5 En tanto para la obtención de poliuretanos se apliquen agentes de prolongación de cadenas, agentes reticulantes o mezclas de los mismos, éstos se emplean convenientemente en una cantidad de un 0 a un 20 % en peso, preferentemente un 2 a un 5 % en peso, referido al peso de compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato.

10 A modo de ejemplo, como agente propulsor se puede emplear agua, que reacciona con grupos isocianato bajo eliminación de dióxido de carbono. En lugar de, pero preferentemente en combinación con agua, también se pueden emplear los denominados agentes propulsores físicos. En este caso se trata de compuestos inertes frente a los componentes de empleo, que son líquidos a temperatura ambiente en la mayor parte de los casos, y se evaporan bajo las condiciones de reacción de uretano. El punto de ebullición de estos compuestos se sitúa preferentemente por debajo de 110°C, en especial por debajo de 80°C. Entre los agentes propulsores físicos cuentan también gases inertes, que se introducen en los componentes de empleo, o bien se disuelven en los mismos, a modo de ejemplo dióxido de carbono, nitrógeno o gases nobles.

15 En la mayor parte de los casos, los compuestos líquidos a temperatura ambiente se seleccionan a partir del grupo que contiene alcanos y/o cicloalcanos con al menos 4 átomos de carbono, dialquiléteres, ésteres, cetonas, acetales, fluoralcános con 1 a 8 átomos de carbono, y tetraalquilsilanos con 1 a 3 átomos de carbono en la cadena de alquilo, en especial tetrametilsilano.

20 Como ejemplos cítense propano, n-butano, iso- y ciclobutano, n-, iso- y ciclopentano, ciclohexano, dimetiléter, metiletiléter, metilbutiléter, formiato de metilo, acetona, así como fluoralcános, que se pueden degradar en la troposfera, y por lo tanto son inofensivos para la capa de ozono, como trifluormetano, difluormetano, 1,1,1,3,3-pentafluorbutano, 1,1,1,3,3-pentafluorpropano, 1,1,1,2-tetrafluoretano, difluoretano y heptafluorpropano. Los citados agentes propulsores físicos se pueden emplear por separado o en cualquier combinación entre sí.

25 Como catalizadores se emplean en especial compuestos que aceleran en gran medida la reacción de grupos isocianato con los grupos reactivos con grupos isocianato. En especial se emplean compuestos metálicos orgánicos, preferentemente compuestos de estaño orgánicos, como sales de estaño (II) de ácidos orgánicos.

Además se pueden emplear como catalizadores aminas fuertemente básicas. Son ejemplos a tal efecto aminas alifáticas secundarias, imidazoles, amidinas, triazinas, así como alcanolaminas.

En caso necesario, los catalizadores se pueden emplear por separado o en cualquier mezcla entre sí.

30 Como agentes auxiliares y/o aditivos se emplean las sustancias conocidas en sí para este fin, a modo de ejemplo sustancias tensioactivas, estabilizadores de espuma, reguladores celulares, cargas, pigmentos, colorantes, agentes ignífugos, agentes protectores frente a hidrólisis, antiestáticos, agentes de acción fungistática y bacteriostática.

35 Se encuentran datos más detallados sobre las sustancias de partida, agentes propulsores, catalizadores, así como agentes auxiliares y/o aditivos empleados para la puesta en práctica del procedimiento según la invención, a modo de ejemplo, en *Kunststoffhandbuch*, tomo 7, "Polyurethane" editorial Carl-Hanser, 1ª edición, 1966, 2ª edición, 1983, y 3ª edición, 1993.

40 La ventaja del procedimiento según la invención frente a la epoxidación/apertura de anillo, o bien frente al hidroformilado/hidrogenado según la invención consiste en que para el proceso de cetonzado no se requiere disolvente ni catalizadores. De este modo es posible un acceso relativamente económico a grasas, o bien derivados de ácidos grasos hidroxifuncionalizados. Adicionalmente existe la ventaja de que, mediante adaptación simple de condiciones de reacción, como presión, temperatura y tiempo de residencia, se pueden ajustar funcionalidades de manera muy fácil y selectiva, y por consiguiente se hacen accesibles materiales que ofrecen posibilidades de aplicación muy amplias, que también superan las aplicaciones de poliuretano.

45 Frente a la epoxidación y ozonólisis, este procedimiento ofrece la ventaja de generar oligohidrograsas, que ya no contienen dobles enlaces, con grado de hidroxilado ajustable libremente, y por consiguiente ya no están sujetos al habitual proceso de envejecimiento de grasas (oxidación de DB, "enranciamiento"). En el caso de epoxidación, o bien ozonólisis, esto se consigue sólo en el caso de conversión completa, pero esto determina el grado de funcionalización.

50 En comparación con la hidroformilación, la oxidación de gas hilarante posibilita la obtención de material con reactividad complementaria, ya que en este caso se generan exclusivamente grupos hidroxilo secundarios, mientras que la hidroformilación genera grupos OH primarios.

La invención se explicará más detalladamente en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1: oxidación de aceite de soja con gas hilarante

5 En un autoclave de acero con 1,2 l de capacidad volumétrica se cargaron 260 g de aceite de soja, se cerró el autoclave y se inertizó con nitrógeno. Se aplicaron a presión 50 bar de gas hilarante, se ajustó y se conectó el agitador a 700 rpm, y a continuación se calentó la mezcla de reacción a 220°C. Después de 22 h de tiempo de operación se enfrió a temperatura ambiente, se desconectó el agitador, y se descomprimió lentamente a presión ambiental. Tras la eliminación de disolvente se analizó la descarga líquida amarillenta. Datos analíticos: índice de bromo 36 g de bromo/100 g, índice de carbonilo 173 mg de KOH/g, índice de éster 196 mg de KOH/g, índice de ácido 1,8 mg de KOH/g. Análisis elemental: C = 73,6 %, H = 10,8 %, O = 15,1 %.

10 **Ejemplo 2: oxidación de aceite de soja con gas hilarante**

15 En un autoclave de acero con 1,2 l de capacidad volumétrica se cargaron 172 g de aceite de soja y 172 g de ciclohexano, se cerró el autoclave y se inertizó con nitrógeno. Se aplicaron a presión 20 bar de gas hilarante, se ajustó y se conectó el agitador a 700 rpm, y a continuación se calentó la mezcla de reacción a 220°C. Después de 36 h de tiempo de operación se enfrió a temperatura ambiente, se desconectó el agitador, y se descomprimió lentamente a presión ambiental. Tras la eliminación de disolvente se analizó la descarga líquida amarillenta.

Datos analíticos: índice de bromo 57 g de bromo/100 g, índice de carbonilo 64 mg de KOH/g, índice de éster 196 mg de KOH/g, índice de ácido 1,8 mg de KOH/g. Análisis elemental: C = 75,6 %, H = 11,5 %, O = 13,4 %.

Ejemplo 3: oxidación de aceite de soja con gas hilarante en reactor tubular

20 En un reactor tubular (volumen interno 210 ml, tiempo de residencia aproximadamente 50 minutos) se hicieron reaccionar a 290°C y 100 bar 130 g/h de una mezcla constituida por un 50 % en peso de aceite de soja y un 50 % en peso de ciclohexano con 45 g/h de gas hilarante. La descarga de reacción se descomprimió en un depósito, la fracción líquida de la descarga de reacción se enfrió, y el ciclohexano se eliminó por destilación. La descarga líquida amarillenta se analizó. Datos analíticos: índice de bromo 54 g de bromo/100 g, índice de carbonilo 81 mg de KOH/g, índice de éster 199 mg de KOH/g, índice de ácido 2,6 mg de KOH/g. Análisis elemental: C = 75,0 %, H = 11,1 %, O = 13,7 %.

25 En todos los ejemplos se empleó como aceite de soja un producto comercial de la firma Aldrich con un índice de bromo de 80 g de bromo/100 g, un índice de carbonilo de 1 mg de KOH/100g, un índice de saponificado de 192 mg de KOH/g, y un índice de ácido de < 0,1 mg de KOH/g. El análisis elemental dio por resultado C = 77,6 %, H = 11,7 %, O = 11,0 %.

30 **Ejemplo 4: hidrogenado de aceite de soja oxidado del ejemplo 2**

35 En un autoclave de acero de 300 ml se dispone sobre un soporte de carbono una disolución de 20 g de aceite de soja oxidado del ejemplo 2 (índice de carbonilo 64 mg de KOH/100 g, índice de OH < 5 mg de KOH/1 g, índice de bromo 57 g de bromo/100 g) en 100 ml de tetrahidrofurano junto con 2 g de un catalizador de rutenio hidratado al 5 %. Se calentó a 120°C y se aplicaron a presión 120 bar de hidrógeno. Con estos parámetros se agitó durante 12 h. A continuación se enfrió y se descomprimió la mezcla de reacción. La descarga se filtró y el disolvente se eliminó por destilación. El análisis del residuo sólido (tipo mantequilla) dio por resultado un índice de OH de 64, un índice de carbonilo < 5 y un índice de bromo de < 5.

Ejemplo 5: hidrogenado de aceite de soja oxidado del ejemplo 3

40 En un autoclave de acero de 300 ml se dispuso una disolución de 20 g de aceite de soja oxidado (índice de carbonilo = 81, índice de bromo = 54) en 100 ml de tetrahidrofurano junto con 20 g de un catalizador de rutenio hidratado, soportado sobre Al₂O₃ (al 0,5 %). Se calentó a 120°C, y se aplicaron a presión 100 bar de hidrógeno. Con estos parámetros se agitó durante 12 h. A continuación se enfrió y se descomprimió la mezcla de reacción. La descarga se filtró, y después se eliminó el disolvente por destilación. El análisis del residuo sólido (tipo mantequilla) dio por resultado un índice de OH de 80, un índice de carbonilo < 5 y un índice de bromo de < 5.

45 El polirol del ejemplo 5 se empleó con buen resultado en una receta de revestimiento de poliuretano. En este caso se verificó que el revestimiento se distingue por una hidrofobia muy elevada.

Ejemplo 6: hidrogenado de aceite de soja oxidado del ejemplo 1

5 En un autoclave de acero de 300 ml se dispuso una disolución de 20 g de aceite de soja oxidado del ejemplo 1 (índice de carbonilo = 173, índice de OH < 5, índice de bromo = 36) en 100 ml de tetrahidrofurano junto con 2 g de un catalizador de rutenio hidratado al 5 % sobre un soporte de carbono. Se calentó a 120°C, y se aplicaron a presión 100 bar de hidrógeno. Con estos parámetros se agitó durante 12 h. A continuación se enfrió y se descomprimió la mezcla de reacción. La descarga se filtró, y después se eliminó el disolvente por destilación. El análisis del residuo sólido (tipo mantequilla) dio por resultado un índice de OH de 170, un índice de carbonilo < 5 y un índice de bromo de < 5.

El polirol del ejemplo 6 se empleó en una receta de espuma dura de poliuretano. En este caso se determinó que el sistema se distingue por una extraordinaria compatibilidad con el pentano empleado como agente propulsor.

10

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención de polioles, que comprende los pasos
 - a) reacción de grasas naturales insaturadas, ácidos grasos naturales insaturados y/o ésteres de ácidos grasos con monóxido de dinitrógeno,
 - b) reacción del producto obtenido en el paso a) con hidrógeno bajo empleo de un catalizador heterogéneo.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las grasas insaturadas naturales, así como derivados grasos, son seleccionados a partir del grupo que contiene aceite de ricino, aceite de semillas de uva, aceite de comino negro, aceite de semillas de calabaza, aceite de semillas de borraja, aceite de soja, aceite de germen de maíz, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de cacahuete, aceite de semillas de albaricoque, aceite de semillas de pistacho, aceite de almendra, aceite de oliva, aceite de nuez de macadamia, aceite de aguacate, aceite de espinoso amarillo, aceite de sésamo, aceite de cáñamo, aceite de avellana, aceite de onagra, aceite de rosa silvestre, aceite de cardo, aceite de nuez, aceite de palma, aceite de pescado, aceite de coco, talol, aceite de germen de maíz, aceite de linaza.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos son seleccionados a partir del grupo que contiene ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido vacénico, ácido petrosélico, ácido gadoleico, ácido erúcico, ácido nervónico, ácido linoleico, ácido α - y γ -linolénico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico, así como sus ésteres.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las grasas insaturadas naturales son seleccionadas a partir del grupo que contiene aceite de soja, aceite de palma, aceite de girasol, aceite de colza y aceite de ricino.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso a) se emplea el monóxido de dinitrógeno en mezcla con gases inertes.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el paso b) se lleva a cabo en presencia de un catalizador que contiene rutenio.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador se aplica sobre un soporte.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como soporte se emplea carbono.
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador se emplea como lecho sólido.
- 10.- Empleo de polioles obtenidos según una de las reivindicaciones 1 a 9 para la obtención de poliuretanos.
- 11.- Procedimiento para la obtención de poliuretanos mediante reacción de poliisocianatos con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato, caracterizado porque como compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato se emplean polioles obtenidos según una de las reivindicaciones 1 a 9.