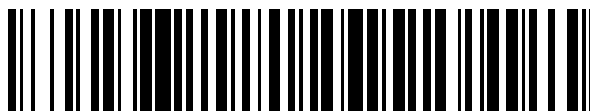


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 417 130**

51 Int. Cl.:

C08G 18/36 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2005 E 05817413 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2013 EP 1807463**

54 Título: **Poliuretanos fabricados a partir de ácidos grasos que contienen hidroximetilo o ésteres de alquilo de tales ácidos grasos**

30 Prioridad:

25.10.2004 US 622220 P

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

06.08.2013

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674 , US**

72 Inventor/es:

**VAN DER WAL, HANNO R. y
BARTELINK, CAMIEL, F.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 417 130 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).

DESCRIPCIÓN

Poliuretanos fabricados a partir de ácidos grasos que contienen hidroximetilo o ésteres de alquilo de tales ácidos grasos

Esta invención se refiere a polímeros de poliuretano y métodos para fabricar tales polímeros.

5 Los poliuretanos se producen por la reacción de poliisocianatos y polioles. La primera producción comercial a gran escala de los poliuretanos surge al usar polioles de poliéster procedentes de la reacción de condensación de ésteres de dioles o polioles y ácidos dicarboxílicos para fabricar espumas flexibles. Los polioles de poliéster se sustituyeron en gran medida por polioles de poliéter debido a su menor coste y a la posibilidad de fabricar una amplia gama de polioles. Los poliéteres se fabrican al polimerizar epóxidos (oxiranos) derivados de materias primas del petróleo en presencia de compuestos iniciadores que contienen compuestos de partida con hidrógeno activo, tales como polioles y poliaminas de bajo peso molecular. Las espumas rígidas de poliuretano se han fabricado con aceite de ricino o subproductos del aceite de ricino.

10 Se han realizado intentos para fabricar polioles a partir de materias primas renovables o vegetales tales como las descritas por Peerman et al. en los documentos de patente de los EE.UU. de números 4.423.162, 4.496.487 y 4.543.369. Peerman et al. describe la hidroformilación y la reducción de ésteres de ácidos grasos obtenidos a partir de aceites vegetales, y la formación de ésteres de los materiales hidroxilados resultantes con un polioliol o una poliamina. Sin embargo, Peerman et al. describe específicamente problemas de gelificación, que evitó usando no más de 1 mol del material hidroximetilado por equivalente de polioliol o poliamina. En consecuencia, los ésteres de Peerman et al. son materiales de bajo peso equivalente que han demostrado ser útiles sólo en la fabricación de poliuretanos rígidos reticulados.

15 Más recientemente, se han desarrollado materiales de polioliol de poliéster de elevada funcionalidad que se derivan de ácidos grasos. Como se describe en los documentos de patente de números WO 04/096882 y WO 04/096883, estos polioles de poliéster se fabrican haciendo reaccionar un iniciador de polihidroxilo con ciertos ácidos grasos hidroximetilados. Estos polioles están encontrando aplicaciones en espumas y otras en aplicaciones de poliuretanos.

20 Sería deseable en ciertos casos proporcionar un material de menor viscosidad para su uso en la fabricación de poliuretanos, dicha menor viscosidad hace más fácil el procesamiento en ciertas aplicaciones.

25 Esta invención es en un aspecto un proceso para preparar un poliuretano, que comprende formar una mezcla de reacción que comprende al menos un poliisocianato, un éster de alquilo no sustituido o sustituido de manera inerte de un ácido graso con un promedio de al menos 0,8 grupos hidroximetilo por molécula, y al menos un compuesto de polioliol, poliamina o aminoalcohol, y curar la mezcla de reacción para formar un polímero de poliuretano, en donde el sustituyente inerte se selecciona de arilo, cicloalquilo, sililo, halógeno, nitro, éter y éster.

30 El éster del ácido graso que contiene el grupo hidroximetilo es generalmente un material de baja funcionalidad. Como se discute con más detalle a continuación, estos materiales contendrán lo más típicamente una gran fracción de moléculas con un solo grupo hidroximetilo. Así, estos materiales tienden a reaccionar principalmente de forma monofuncional con un poliisocianato. La presencia de cantidades significativas de materiales monofuncionales en una formulación formadora de poliuretano se espera que normalmente limite el peso molecular y la densidad de reticulación, degradando así las propiedades físicas del producto. Sorprendentemente, sin embargo, el éster del ácido graso es capaz de acoplarse en una reacción de transesterificación / transamidación para formar enlaces éster o amida con el polioliol o la poliamina, respectivamente, durante la reacción de formación del poliuretano o en una etapa posterior de curado. Esto proporciona un mecanismo adicional para aumentar el peso molecular y de la densidad de reticulación, y permite que se preparen poliuretanos de buena calidad a pesar de la presencia de materiales de partida de baja funcionalidad.

35 En un segundo aspecto, esta invención es un proceso para preparar un poliuretano, que comprende formar una mezcla de reacción que comprende al menos un poliisocianato, un ácido graso con un promedio de al menos 0,8 grupos hidroximetilo por molécula, y al menos un compuesto de polioliol, poliamina o aminoalcohol, y curar la mezcla de reacción para formar un polímero de poliuretano, en donde el ácido graso es de 10 a 50 por ciento en moles de materiales reactivos con el isocianato diferentes del agua.

40 El componente de ácido graso usado en este aspecto de la invención es capaz de reaccionar, al menos, de forma difuncional con un poliisocianato, al menos una vez a través de un grupo hidroximetilo en la cadena principal del ácido graso y una vez a través del grupo ácido carboxílico terminal. Además, el grupo ácido graso puede reaccionar con el componente de polioliol o poliamina como antes para aumentar aún más el peso molecular y la densidad de reticulación. El uso de material de ácido graso permite simplificar la preparación de al menos algunos materiales de partida, al eliminar una reacción previa del ácido graso que contiene el hidroximetilo con un iniciador de polioliol.

45 El ácido graso que contiene el grupo hidroximetilo útil en esta invención contiene ventajosamente de 12 a 26 átomos de carbono, y un promedio de al menos 0,8 grupos hidroximetilo por molécula. Los ésteres son ésteres de estos ácidos grasos, en los que el grupo éster es un grupo alquilo no sustituido o un grupo alquilo sustituido de forma inerte. Estos ácidos grasos que contienen hidroximetilo y los ésteres se pueden preparar en un proceso de múltiples etapas a partir de grasas vegetales o animales que contienen uno o más enlaces doble carbono-carbono en al

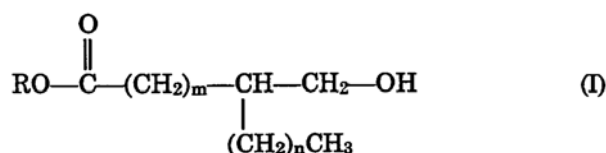
menos una cadena del ácido graso constituyente. Las grasas adecuadas incluyen, por ejemplo, grasa de pollo, aceite de canola, aceite de semillas de cítricos, manteca de cacao, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, manteca de cerdo, aceite de linaza, aceite de avena, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de cacahuate, aceite de colza, aceite de salvado de arroz, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de soja, aceite de girasol, o sebo de vacuno.

La grasa vegetal o animal primero se somete convenientemente a una reacción de transesterificación con un alcohol inferior, en particular metanol o etanol, para producir ésteres de alquilo de los ácidos grasos constituyentes. En esta etapa también se puede usar un alcohol inferior sustituido de manera inerte. Los ésteres de alquilo resultantes se pueden hidrolizar a los correspondientes ácidos grasos cuando se desee para producir un ácido graso que contiene hidroximetilo. Los ésteres de alquilo (o ácidos grasos) se hidroformilan convenientemente por reacción con monóxido de carbono e hidrógeno. Esto introduce grupos -CHO en la cadena del ácido graso en el sitio de la insaturación carbono-carbono. Métodos de hidroformilación adecuados se describen en los documentos de patente de los EE.UU. de números 4.731.486 y 4.633.021, por ejemplo, y en el documento de patente WO 04/096744. Algunos grupos de ácidos grasos contienen múltiples sitios de enlaces doble carbono-carbono. En tales casos, la reacción de hidroformilación no puede introducir los grupos -CHO en todos los sitios de los enlaces doble. Una etapa de hidrogenación posterior convierte los grupos -CHO a grupos hidroximetilo (-CH₂OH), mientras se hidrogenan los enlaces carbono-carbono residuales para eliminar esencialmente toda la insaturación carbono-carbono.

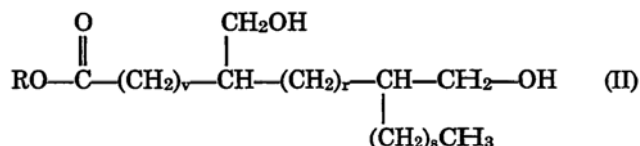
Los ácidos grasos y ésteres que contienen hidroximetilo fabricados en el proceso anterior tienden a ser una mezcla de materiales sin grupos hidroximetilo, y materiales con 1, 2 ó 3 grupos hidroximetilo. La proporción de materiales con 2 y 3 grupos hidroximetilo es típicamente algo más baja que la proporción de los ácidos grasos (o ésteres de alquilo) de partida que contienen 2 y 3 enlaces doble carbono-carbono, ya que la reacción de hidroformilación a menudo no tiene lugar en todos los enlaces doble carbono-carbono a menos que se usen severas condiciones de reacción. Los enlaces doble carbono-carbono que no se hidroformilan generalmente se hidrogenan.

Los métodos de fabricación de tales ácidos grasos que contienen hidroximetilo se describen en el documento de patente WO 04/096744.

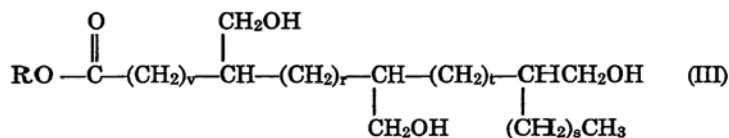
Los ácidos grasos y/o ésteres que contienen hidroximetilo son ventajosamente mezclas de materiales con estructuras A1, A2, A3, A4 y A5 de la siguiente manera. A1 es:



en donde R es hidrógeno, alquilo o alquilo sustituido de forma inerte, m es número mayor que 3, n es mayor que o igual a cero y m + n es de 8 a 22, especialmente de 11 a 19. A2 es:



en donde R es como antes, v es un número mayor que 3, r y s son cada uno números mayores que o igual a cero con v + r + s que es de 6 a 20, especialmente de 10 a 18. A3 es:



en donde R, v, cada uno de r y s son como se definen antes, t es un número mayor que o igual a cero, y la suma de v, r, s y t es de 5 a 18, especialmente de 10 a 18. A4 es:



donde R es como antes y w es de 10-24, y A5 es:



donde R es como antes y R' es un grupo alquilo lineal o ramificado que está sustituido con al menos un grupo éter cíclico y opcionalmente uno o más grupos hidroxilo u otros grupos éter. El grupo éter cíclico puede ser saturado o insaturado y puede contener otra sustitución inerte. Los grupos hidroxilo pueden estar en la cadena alquilo o en el grupo éter cíclico, o en ambos. El grupo alquilo puede incluir un segundo grupo terminal -C(O)- o -C(O)O- a través del cual puede unirse a otra molécula de iniciador. Los grupos A5 en general son lactoles, lactonas, éteres cíclicos saturados o insaturados o dímeros que se forman como impurezas durante la fabricación del ácido graso o éster que contiene hidroxilometilo. Los grupos A5 pueden contener de 12 a 50 átomos de carbono.

El ácido graso o éster es preferiblemente un material del tipo A1, una mezcla de materiales de los tipos A1 y A2, una mezcla de materiales de los tipos A1 y A4, una mezcla de materiales de los tipos A1, A2 y A4, una mezcla de los materiales de los tipos A1, A2 y A3, o una mezcla de materiales de los tipos A1, A2, A3 y A4, en cada caso conteniendo opcionalmente una cantidad de A5. Las mezclas de A1 y A2 contienen preferiblemente A1 y A2 en una relación molar de 10:90 a 95:5, especialmente de 60:40 a 90:10. Las mezclas de A1 y A4 contienen preferiblemente A1 y A4 en una relación molar de 99,9:0,1 a 70:30, especialmente en una relación de 99,9:0,1 a 85:15. Las mezclas de A1, A2 y A4 contienen preferiblemente de aproximadamente 10 a 95 por ciento en moles de A1, 5 a 90 por ciento de A2 y hasta aproximadamente 30 por ciento de A4. Las mezclas más preferidas de A1, A2 y A4 contienen de 25 a 70 % en moles de A1, de 15 a 40 % de A2 y hasta 30 % de A4. Las mezclas de A1, A2 y A3 contienen preferiblemente de 30 a 80 % en moles de A1, de 10 a 60 % de A2 y de 0,1 a 10 % de A3. Las mezclas de los grupos A1, A2, A3 y A4 contienen preferiblemente de 20 a 50 por ciento en moles de A1, 1 a aproximadamente 65 por ciento de A2, de 0,1 a aproximadamente 10 por ciento de A3 y hasta 30 por ciento de A4. Los ácidos grasos y ésteres especialmente preferidos contienen una mezcla de desde 20 a 50 % de A1, de 20 al 50 % de A2, de 0,5 a 4% de A3 y de 15 a 30 % de A4. En todos los casos, los grupos A5 constituyen ventajosamente de 0 a 7 %, especialmente de 0 a 5 %, del peso total del material ácido graso o éster.

Las mezclas preferidas de los grupos A convenientemente contienen un promedio de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,5 grupos -CH₂OH o -CH₂OB/grupo A, tal como de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,3 grupos -CH₂OH y/o -CH₂OB/grupo A o de aproximadamente 0,95 a aproximadamente 1,2 grupos -CH₂OH y/o -CH₂OB/grupo A.

Los grupos "sustituidos de forma inerte" son grupos que no reaccionan con grupos isocianato y que no participan de otro modo en reacciones secundarias durante la preparación del ácido graso o del éster que contiene el grupo hidroximetilo. Sustituyentes inertes son arilo, cicloalquilo, sililo, halógeno (especialmente flúor, cloro o bromo), nitro, éter y éster.

Un ácido graso que contiene grupo hidroximetilo preferido es metil- o etil- 9(10)-hidroximetilestearato, que se forma por hidroformilación e hidrogenación del ácido oleico, o una mezcla de ácido graso y éster que contiene ácido oleico (tal como se prepara en la anteriormente descrita reacción de transesterificación).

La mezcla reactiva contiene al menos otro poliol, poliamina o aminoalcohol. Entre los polioles adecuados están los polioles de poliéter y los polioles de poliéster. Los polioles de poliéter incluyen, por ejemplo, polímeros de óxido de propileno, óxido de etileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de tetrametileno, copolímeros de bloque y/o aleatorios de los mismos, y similares. De particular interés son los homopolímeros de poli(óxido de propileno), copolímeros aleatorios de óxido de propileno y óxido de etileno en los que el contenido de poli(óxido de etileno) es, por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 % en peso, polímeros de poli(óxido de propileno) con óxido de etileno encapsulado y copolímeros aleatorios de óxido de propileno y óxido de etileno con óxido de etileno encapsulado. Para las aplicaciones de espuma en placas, tales poliéteres contienen preferiblemente de 2 a 4, especialmente de 2 a 3 principalmente grupos hidroxilo secundarios por molécula, y tienen un peso equivalente por grupo hidroxilo de desde aproximadamente 400 a aproximadamente 3.000, especialmente de aproximadamente 800 a aproximadamente 1.750. Para aplicaciones de espuma en placa de alta resiliencia y aplicaciones de espuma moldeada, dichos poliéteres contienen preferiblemente de 2 a 4, especialmente de 2 a 3, principalmente grupos hidroxilo primarios por molécula y tienen un peso equivalente por grupo hidroxilo de desde aproximadamente 1.000 a aproximadamente 3.000, especialmente de aproximadamente 1.200 a aproximadamente de 2.000. Los polioles de poliéter pueden contener baja insaturación terminal (por ejemplo, menos de 0,02 meq/g o menos de 0,01 meq/g), tales como los fabricados usando los denominados catalizadores de cianuro de metal doble (DMC, del inglés double metal cyanide), como los descritos por ejemplo en los documentos de patente de los EE.UU. de números 3.278.457, 3.278.458, 3.278.459, 3.404.109, 3.427.256, 3.427.334, 3.427.335, 5.470.813 y 5.627.120. Los polioles de poliéster típicamente contienen aproximadamente 2 grupos hidroxilo por molécula y tienen un peso equivalente por grupo hidroxilo de desde 400 a 1.500. Poliésteres adecuados incluyen productos de reacción de polioles, preferiblemente dioles con ácidos policarboxílicos o sus anhídridos, preferiblemente ácidos dicarboxílicos o anhídridos de ácidos dicarboxílicos. Otros poliésteres adecuados incluyen los polímeros de lactonas cíclicas tales como la policaprolactona.

También se pueden usar poliéteres terminados en amina preparados al convertir los grupos hidroxilo terminales en los polioles de poliéter y en los polioles de poliéster anteriores a grupos amina primaria o secundaria. Los poliéteres terminados en amina están disponibles comercialmente como Jeffamine® D-400, D-2000, T-403 y T-5000 de Huntsman Chemical.

- Otros materiales adecuados incluyen polioles, poliaminas o compuestos de alcanolamina que contienen de 2 a 8, especialmente de 2 a 4 grupos hidroxilo, amina primaria y/o amina secundaria por molécula y con un peso equivalente de desde 30 a aproximadamente 200, especialmente de 50 a 125. Ejemplos de tales materiales incluyen dietanol amina, monoetanol amina, trietanol amina, mono-, di- o tri(isopropanol) amina, glicerina, trimetilol propano, pentaeritritol, etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, etilen diamina, fenilen diamina, bis(3-cloro-4-aminofenil) metano, ciclohexanodimetanol y 2,4-diamino-3,5-dietil- tolueno. También se pueden usar poliéteres con un peso equivalente de hasta 400 que se preparan por alcoxilación de cualquiera de los anteriores.
- La selección del polioliol, de la poliamina o del aminoalcohol en particular se hará en conjunción con la aplicación prevista. Como es bien conocido, el uso de cantidades cada vez mayores de materiales de menor peso equivalente y de materiales de mayor funcionalidad tiende a formar un polímero más rígido, mientras que el uso de materiales de mayor peso equivalente y de materiales de menor funcionalidad tiende a favorecer la formación de poliuretanos elastoméricos.
- Cualquiera de los anteriores materiales reactivos con el isocianato (incluyendo al ácido graso o al éster que contiene hidroximetilo) puede contener partículas dispersas de polímero, tales como partículas dispersas de polímero de poliurea, de poliuretano o de vinilo. Estos materiales se describen en un gran número de referencias, de las cuales son ejemplos los documentos de patente de los EE.UU. de números 4.242.249, 4.350.780, 4.390.645, 4.460.715, 4.745.153, 4.381.076, 5.494.957 y el documento de patente de número WO 98/52988.
- El ácido graso o éster que contiene hidroximetilo puede constituir de 10 a aproximadamente 50 % en moles de los materiales reactivos con isocianato diferentes del agua que están presentes en la mezcla de reacción. Preferiblemente, el polioliol de poliéster que contiene hidroximetilo constituye al menos el 15 %, más preferiblemente al menos 20 % en moles, hasta aproximadamente 40 y más preferiblemente hasta aproximadamente 30 % en moles de materiales reactivos con el isocianato en la mezcla de reacción, de nuevo excluyendo agua alguna que esté presente en la mezcla de reacción.
- La mezcla de reacción contiene además al menos un compuesto de poliisocianato. Poliisocianatos adecuados incluyen isocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos. Poliisocianatos ejemplares incluyen diisocianato de m-fenilo, 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno, diisocianato de isofozona, 1,3- y/o 1,4-bis(isocianatometilo) de ciclohexano (incluyendo los isómeros cis- o trans- de cualquiera de los dos), 1,6-diisocianato de hexametileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de hexahidrotolileno, bis(ciclohexanoisocianato) de metileno (H₁₂MDI), 1,5-diisocianato de naftileno, 2,4-diisocianato de metoxifenilo, 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 4,4'-bifenileno-diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenil-diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenil-diisocianato, 3,3'-dimetildifenil-metano-4,4'-diisocianato, 4,4',4''-trifenil-metano- triisocianato, un polimetileno-polifenilisocianato (PMDI), 2,4,6-triisocianato de tolueno y 2,2',5,5'-tetraisocianato de 4,4'-dimetildifenilmetano. Preferiblemente, el poliisocianato es 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano, PMDI, 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno o las mezclas de los mismos. El 4,4'-diisocianato de difenilmetano, el 2,4'-diisocianato de difenilmetano y las mezclas de los mismos se denominan genéricamente como MDI, y se pueden usar todas. El 2,4-diisocianato de tolueno, el 2,6-diisocianato de tolueno y las mezclas de los mismos se denominan genéricamente como TDI, y se pueden usar todas.
- También se pueden usar los derivados de cualquiera de los anteriores grupos de poliisocianato que contienen grupos biuret, urea, carbodiimida, alofanato y/o isocianurato. Estos derivados han aumentado a menudo las funcionalidades isocianato y se usan deseablemente cuando se desea un producto más altamente reticulado.
- La mezcla de reacción puede contener una amplia variedad de otros aditivos que se usan convencionalmente en la fabricación de diversos tipos de poliuretanos. Estos incluyen, por ejemplo, catalizadores, agentes de expansión, tensioactivos, abridores de células; cargas tales como carbonato de calcio; pigmentos y/o colorantes tales como dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cromo, colorantes azo/diazo, ftalocianinas, dioxazinas y negro de carbono; agentes de refuerzo tales como fibras de vidrio, fibras de carbono, copos de vidrio, mica, talco y similares; biocidas, conservantes; antioxidantes; retardantes de llama; y similares. Los catalizadores son aditivos particularmente preferidos, que son agentes de expansión y tensioactivos en casos donde se desea un poliuretano celular.
- A menudo se usa un catalizador para promover la reacción de formación del poliuretano. La selección de un paquete de catalizador en particular variará algo con la aplicación en particular, con el polioliol polímero en particular o con la dispersión que se usa, y con los otros ingredientes en la formulación. El catalizador puede catalizar la reacción de "gelificación" entre el(los) polioliol(es) y el poliisocianato y/o, en muchas formulaciones de espuma de poliuretano, la reacción de expansión (agua/poliisocianato) que genera los enlaces urea y el dióxido de carbono libre para expandir la espuma. En la fabricación de espumas expandidas con agua, es típico usar una mezcla de al menos un catalizador que favorezca la reacción de expansión y de al menos otro que favorezca la reacción de gelificación.
- Se conoce una amplia variedad de materiales para catalizar las reacciones de formación de poliuretano, que incluye aminas terciarias, fosfinas terciarias, diversos quelatos de metal, sales ácidas de metales, bases fuertes, diversos alcoholatos y fenolatos de metales y sales de metales de ácidos orgánicos. Los catalizadores de mayor importancia son los catalizadores de aminas terciarias y los catalizadores órgano-estaño. Ejemplos de catalizadores de aminas terciarias incluyen: trimetilamina, trietilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-

dimetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametil- 1,4-butanodiamina, N,N-dimetilpiperazina, 1,4-diazobicyclo- 2,2,2-octano, bis(dimetilaminoetil) éter, trietilendiamina y dimetilalquilaminas donde el grupo alquilo contiene de 4 a 18 átomos de carbono. A menudo se usan mezclas de estos catalizadores de amina terciaria. Ejemplos de tensioactivos disponibles comercialmente adecuadamente incluyen Nix™ A1 (bis(dimetilaminoetil) éter) en propilenglicol disponible de GE OSi Silicones), Nix™ B9 (N,N-dimetilpiperazina y N-N-dimetilhexadecilamina en un poliol de óxido de polialquileno, disponible de GE OSi Silicones), Dabco™ 8264 (una mezcla de bis(dimetilaminoetil) éter, trietilendiamina y dimetilhidroxietil amina en dipropilenglicol, disponible de Air Products and Chemicals), y Dabco™ 33LV (trietilendiamina en dipropilenglicol, disponible de Air Products and Chemicals), Nix™ A-400 (una amina terciaria/sal carboxílica patentada y bis(2-dimetilaminoetil) éter en agua y un compuesto de hidroxilo patentado, disponible de GE OSi Silicones); Nix™ A-300 (una amina terciaria/sal carboxílica patentada y trietilendiamina en agua, disponible de GE OSi Specialties Co.); Polycat™ 58 (un catalizador de amina patentado disponible de Air Products and Chemicals), Polycat™ 5 (pentametil dietilen triamina, disponible de Air Products and Chemicals) y Polycat™ 8 (N,N-dimetil ciclohexilamina, disponible de Air Products and Chemicals).

Ejemplos de catalizadores órgano-estaño son cloruro estánico, cloruro estannoso, octoato estannoso, oleato estannoso, dilaurato de dimetilestaño, dilaurato de dibutilestaño, otros compuestos órgano-estaño de la fórmula $\text{SnR}_n(\text{OR})_{4-n}$, en donde R es alquilo o arilo y n es 0-2, y similares. Los catalizadores órgano-estaño disponibles comercialmente de interés incluyen los catalizadores Dabco™ T-9 y T-95 (ambas composiciones de octoato estannoso disponibles de Air Products and Chemicals).

Los catalizadores se usan típicamente en pequeñas cantidades, por ejemplo, cada catalizador se emplea de aproximadamente 0,0015 a aproximadamente 5 % en peso del poliol de alto peso equivalente.

Sin embargo, las formulaciones en las que el ácido graso que contiene hidroximetilo está presente pueden requerir a veces una pequeña mayor cantidad de catalizador, particularmente de un catalizador de amina, dado que el ácido graso puede reaccionar con un catalizador de amina para disminuir su actividad. Además, se pueden preparar aductos del ácido graso que contiene hidroximetilo y un catalizador de amina terciaria. Estos aductos pueden funcionar como un catalizador de acción retardada o activado por calor en la fabricación de polímeros de poliuretano.

Cuando se forma una espuma, la reacción del poliisocianato y del componente de poliol se lleva a cabo en presencia de un agente de expansión. Agentes de expansión adecuados incluyen agentes de expansión física tales como diversos clorofluorocarbonos, fluorocarbonos, hidrocarburos de bajo punto de ebullición y similares. Entre los agentes de expansión física se prefieren los fluorocarbonos e hidrocarburos con bajos o nulos potenciales de calentamiento global y de agotamiento de la capa ozono. También son útiles los agentes de expansión química que se descomponen o reaccionan bajo las condiciones de reacción de formación del poliuretano. Con mucho, el agente de expansión química más preferido es el agua, que reacciona con grupos isocianato para liberar dióxido de carbono y formar enlaces urea. El agua se usa preferiblemente como el único agente de expansión, en cuyo caso se usan típicamente aproximadamente 1 a aproximadamente 7, especialmente de 2,5 a 5 partes en peso de agua por 100 partes en peso de materiales reactivos con isocianato. El agua también se puede usar en combinación con un agente de expansión física, particularmente un agente de expansión de fluorocarbono o hidrocarburo. Además, se puede usar un gas, tal como dióxido de carbono, aire, nitrógeno o argón como el agente de expansión en un proceso de formación de espuma.

También se usa un agente tensioactivo cuando se prepara una espuma de poliuretano. En la fabricación de espumas según esta invención se puede usar una amplia variedad de tensioactivos de silicona como los que se usan comúnmente en la fabricación de las espumas de poliuretano. Ejemplos de tales tensioactivos de silicona se encuentran disponibles comercialmente bajo los nombres comerciales Tegostab™ (Th. Goldschmidt and Co.), Nix™ (GB OSi Silicones) y Dabco™ (Air Products and Chemicals). Un tipo preferido de tensioactivo de silicona para formulaciones de espuma en planchas tiene una cadena principal de siloxano que contiene una mezcla grupos colgantes de polioxialquileno de alta masa atómica con una masa atómica promedio de desde aproximadamente 1.400 a aproximadamente 6.000. La cadena principal de silicona también contiene preferiblemente grupos colgantes de polioxialquileno de baja masa atómica con una masa atómica promedio de desde aproximadamente 300 a aproximadamente 750. Es más preferible que la cadena principal de silicona contenga ambos grupos colgantes de polioxialquilenos de alta y baja masa atómica que, en conjunto, tienen una masa atómica promedio de desde 1.000 a 2.000, especialmente de 1.100 a 1.800. El tensioactivo de silicona contiene preferiblemente de 45 a 360, especialmente de 90 a 260, unidades/moléculas de repetición de silicio. Preferiblemente, de 6 a 30 % de tales unidades de repetición de silicio contienen un grupo colgante de polioxialquileno de alta o baja masa atómica. Tensioactivos de estos tipos se describen, por ejemplo, en el documento de patente de los EE.UU. de número 5.145.879 y en el documento de patente europea de número EP 0.712.884 B1, ambos incorporados por referencia. Se usan adecuadamente de 1 a 6, preferiblemente de 2 a 4 partes en peso de dichos tensioactivos por 100 partes en peso de polioles de alto peso equivalente.

Los tensioactivos de silicio preferidos para aplicaciones de espuma en planchas de alto aguar/poliole hidroximetilado superior se pueden representar por la fórmula $\text{MD}_x\text{D}'_y\text{M}$, en donde:

60 cada M es independientemente $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ o $\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$;

D es $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$;

ES 2 417 130 T3

D' es $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$;

x es 40-220, especialmente 85-220

y es 5-40, especialmente 8-40, con $x/y < 10$; y

5 cada R es independientemente un grupo poliéter de elevada masa atómica o un grupo poliéter de baja masa atómica, siempre que un número suficiente de grupos R sean grupos poliéter de alta masa atómica siendo la masa atómica promedio de todos los grupos poliéter al menos 1.000, especialmente al menos 1.100. Los Grupos R de poliéter de alta masa atómica tienen preferiblemente la estructura $-(\text{CH}_2)_n(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_a(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_b\text{R}'$, en la que n es aproximadamente 3 a 10, a y b son tales que los restos de óxido de etileno (es decir, grupos $-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-$) constituyen de 30 a 100 %, especialmente 30-50 % en peso del grupo R y la masa atómica del grupo R es aproximadamente de 1.400 a 6.000, especialmente de 3.500 a 5.000, y R' es hidrógeno, alquilo, $-\text{C}(\text{O})\text{R}''$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}''$, o $-\text{C}(\text{O})\text{NHR}''$, donde R'' es un grupo alquilo o arilo monofuncional. Los grupos R de poliéter de baja masa atómica tienen preferiblemente la estructura $-(\text{CH}_2)_n(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_a(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_b\text{R}'$, en el que n es aproximadamente 3 a 10, a y b son tales que los restos de óxido de etileno constituyen de 30 a 100 % en peso del grupo R, la masa atómica del grupo R es de 300 a 750, y R' es como se define antes.

15 Los tensioactivos en los que x e y son particularmente altos (tales como un valor de x de 85 o más y un valor de y de 8 o más en la estructura anterior) tienden a tener viscosidades muy altas y por lo tanto pueden mezclarse mal en los restantes componentes de la formulación de la espuma. Este problema se puede superar diluyendo el tensioactivo con un diluyente tal como un hidrocarburo alifático, hidrocarburo aromático, fenol etoxilado, alquilen benceno, poliol de poliéter, dipropilenglicol, y similares. Se usa preferiblemente suficiente diluyente para llevar la viscosidad de la mezcla de tensioactivos por debajo de 3.000 cP a 25 °C.

Dos tensioactivos de silicona de interés particular en las formulaciones de espuma en planchas con alto hidroximetilado y alto agua son los tensioactivos Niax™ L-626 y Niax™ L-5614, ambos disponibles de GE OSI Silicones. Estos materiales son mezclas de diluyente/tensioactivo de silicona de alto peso molecular.

25 Un poliuretano se forma al poner juntos los componentes de la mezcla de reacción bajo condiciones que reaccionen y formen un polímero de poliuretano. Se puede usar una amplia variedad de procesos de formación de poliuretano, que incluyen los denominados procesos de espuma en planchas, procesos de espuma moldeada, procesos de moldeo por inyección con reacción, procesos de elastómeros en molde, procesos de laminación, procesos de espuma espumada, procesos con soporte de esterillas, y similares. Las condiciones de curado pueden variar algo dependiendo de si se usa un material de ácido graso o de éster graso que contiene hidroximetilo. Los productos de poliuretano serán en la mayoría de los casos materiales elastómeros que pueden ser no celulares, microcelulares o espuma.

35 Un ácido graso que contiene hidroximetilo contiene ambos grupos hidroxilo y ácido carboxílico, ambos pueden reaccionar con grupos isocianato para formar un enlace covalente y de este modo aumentar el peso molecular. Estas reacciones se producen generalmente de forma simultánea con la reacción del poliisocianato con el compuesto de poliol, poliamina o aminoalcohol, y simultáneamente con la del poliisocianato con el agua, si el agua está presente. En consecuencia, en la mayoría de los casos no se necesitan condiciones especiales para formar un poliuretano de alto peso molecular con buenas propiedades. En este caso, la cantidad de poliisocianato usado es suficiente para proporcionar un índice de isocianato, es decir 100 veces la relación de grupos NCO a grupos reactivos con isocianato en la mezcla de reacción (incluyendo los proporcionados por el agua, si ésta se usa como un agente de expansión), de desde 85 a 150, especialmente de 95 a 115. Si se desean formar grupos isocianurato en el polímero, se puede usar un índice de isocianato mayor.

45 Un éster de ácido graso que contiene hidroximetilo reacciona con el poliisocianato sólo a través de sus grupos hidroxilo. Sin embargo, el grupo éster puede participar en las reacciones de transesterificación o amidación con los compuestos de poliol, poliamina y aminoalcohol que están presentes en la mezcla de reacción. Debido a que los grupos isocianato competirán con los grupos éster del ácido graso para reaccionar con los grupos hidroxilo o amina proporcionados por el compuesto de poliol, poliamina o aminoalcohol, a veces se desea usar un índice de isocianato un poco inferior en estos casos. Esto permite que los grupos amino y/o hidroxilo permanezcan disponibles para la reacción con los grupos éster del ácido graso. En la mayoría de las aplicaciones, el índice de isocianato variará típicamente de aproximadamente 50 a aproximadamente 125, especialmente de aproximadamente 70 a aproximadamente 95.

55 Cuando se usa un éster de ácido graso que contiene hidroximetilo, se prefiere generalmente incluir un catalizador en la mezcla de reacción que promueva la reacción del éster con los grupos hidroxilo y/o amino. Se conoce una amplia variedad de tales catalizadores y se pueden usar en la presente memoria, a condición de que no interfieran con las reacciones de formación de uretano. Son de particular interés los catalizadores de polimerización en base a estaño o titanato. Ejemplos de tales catalizadores se describen en el documento de patente de los EE.UU. de número 5.498.651 y en el documento de patente de los EE.UU. de número 5.547.984, las memorias de los mismos se incorporan a la presente memoria por referencia.

Ejemplos ilustrativos de clases de compuestos de estaño que se pueden usar en la invención incluyen óxidos de hidróxidos de monoalquil- estaño, dihidróxidos de cloruro de monoalquil-estaño, óxidos de dialquil-estaño, óxidos de

bistrialquil-estaño, trisalcóxidos de monoalquil-estaño, dialcóxidos de dialquil-estaño, alcóxidos de trialquil-estaño y similares. Se reconocerá que en muchos casos los catalizadores órgano-estaño son también útiles catalizadores de poliuretano. En una realización preferida de la invención, la mezcla de reacción contiene al menos un catalizador órgano-estaño que puede ser activo como un catalizador de uretano y como un catalizador de transesterificación o de amidación.

Las reacciones de formación de uretano (así como la reacción de agua-isocianato) a menudo proceden bien incluso a temperatura ambiente, y son por lo general lo suficientemente exotérmicas para conducir a las reacciones de formación de poliuretano hasta casi su finalización. Las reacciones de transesterificación y amidación, por otra parte, tienden a requerir temperaturas elevadas para proceder. En algunas aplicaciones, tales como la formación de espuma en plancha y espuma en plancha de alta resiliencia, el calor generado en la reacción de formación de poliuretano puede generar temperaturas lo suficientemente altas como para conducir las reacciones de transesterificación y/o amidación. En estos casos, generalmente el gran tamaño de los bloques de espuma que se producen limita la pérdida de calor y por lo tanto crea temperaturas internas que siguen siendo elevadas durante períodos significativos de tiempo. En otras aplicaciones, tales como las espumas moldeadas y la producción de elastómeros, el polímero se puede curar posteriormente durante un período de minutos a horas a una temperatura elevada de desde 50 a 150 °C para completar la reacción de transesterificación o amidación. Debido a que las reacciones de transesterificación y de amidación producirán un alcohol como subproducto, puede ser deseable eliminar el alcohol a medida que se forma con el fin de ayudar a conducir las reacciones hacia su finalización.

En general, una espuma de poliuretano se prepara mezclando el poliisocianato y los materiales reactivos con el isocianato en presencia del agente de expansión, el tensioactivo, el(los) catalizador(es) y otros ingredientes opcionales tales como se deseen, en condiciones tales, que el poliisocianato y los materiales reactivos con el isocianato reaccionen para formar un polímero de poliuretano y/o de poliurea mientras que el agente de expansión genera un gas que expande la mezcla de reacción. La espuma se puede formar por el denominado método del prepolímero (tal como se describe en el documento de patente de los EE.UU. de número 4.390.645, por ejemplo), en el que un exceso estequiométrico del poliisocianato se hace reaccionar primero con el(los) poliol(es) de alto peso equivalente para formar un prepolímero, que en una segunda etapa se hace reaccionar con un extendedor de cadena y/o agua para formar la espuma deseada. También son adecuados los métodos de formación de espuma (tales como los que se describen en los documentos de patente de los EE.UU. de números 3.755.212, 3.849.156 y 3.821.130, por ejemplo). Se prefieren los denominados métodos de un solo paso (tal como se describe en el documento de patente de los EE.UU. de número 2.866.744). En tales métodos de un solo paso, el poliisocianato y todos los componentes reactivos con el poliisocianato se ponen juntos y se hacen reaccionar al mismo tiempo. Tres métodos de un solo paso ampliamente usados que se son adecuados para su uso en esta invención incluyen los procesos de espuma en plancha, los procesos de espuma en plancha de alta resiliencia, y los métodos de espuma moldeada.

La espuma en plancha se prepara convenientemente mezclando los ingredientes de la espuma y dispersándolos a través de o en otra región donde reacciona la mezcla de reacción, ésta se expande libremente contra la atmósfera (a veces bajo una película u otra cubierta flexible) y cura. En la producción de espuma en plancha a escala comercial común, los ingredientes de la espuma (o diversas mezclas de los mismos) se bombean independientemente a una cabeza de mezcla donde se mezclan y se dispensan sobre un transportador que está recubierto con papel o plástico. La formación de la espuma y el curado se produce en el transportador para formar un bloque de espuma. Las espumas resultantes son típicamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 libras por pie cúbico (16-80 kg/m³) en densidad, especialmente de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 2,0 libras por pie cúbico (19,2 a 32 kg/m³).

La espuma en plancha de alta resiliencia (plancha HR, del inglés high resilience) se fabrica con métodos similares a los usados para fabricar espuma en plancha convencional. Las espumas en plancha HR se caracterizan por exhibir un valor de rebote del 55 % o superior, según la norma ASTM 3574-03. Estas espumas tienden a prepararse usando niveles algo más altos de catalizador, en comparación con las espumas en plancha convencionales, para reducir las necesidades de energía para curar la espuma. Las formulaciones de espuma en plancha HR expandidas sólo con agua tienden a usar niveles más bajos de agua que las formulaciones en planchas convencionales y por tanto producen espumas de densidad ligeramente superior. Los niveles de agua tienden a ser de aproximadamente 2 a aproximadamente 3,5, especialmente de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 3 partes por 100 partes de polioles de alto peso equivalente. Las densidades de espuma son típicamente de aproximadamente 2 a aproximadamente 5 libras por pie cúbico (32 a 80 kg/m³), especialmente de aproximadamente de 2,1 a aproximadamente 3 libras por pie cúbico (33,6 a 48 kg/m³).

La espuma moldeada se puede fabricar según la invención transfiriendo las sustancias reaccionantes (materiales reactivos con isocianato (que incluyen ácido graso o éster que contiene hidroximetilo), poliisocianato, agente de expansión, y tensioactivos) a un molde cerrado, donde se lleva a cabo la reacción de formación de la espuma para producir una espuma con una forma. Se puede usar ya sea un proceso denominado "moldeo en frío", en el que el molde no se precalienta significativamente por encima de la temperatura ambiente, o un proceso denominado "moldeo en caliente", en el que el molde se calienta para conducir el curado. Para producir espuma moldeada de alta resiliencia se prefieren los procesos de moldeo en frío. Las densidades para espumas moldeadas tienden a estar en el intervalo de 2,0 a aproximadamente de 5,0 libras por pie cúbico (32-80 kg/m³).

ES 2 417 130 T3

- La invención también es útil en la fabricación de espuma a través de un proceso de formación de espuma mecánico. En tales procesos, se bate aire, nitrógeno u otro gas en una mezcla de reacción que contiene los materiales reactivos con isocianato, un poliisocianato, y opcionalmente catalizadores, tensioactivos como los descritos antes, y otros componentes. A continuación, la mezcla de reacción espumada se aplica típicamente a un sustrato en el que se permite que cure para formar una capa celular adherente. Una aplicación de formación de espuma de particular importancia es la formación de una esterilla con un colchón de poliuretano unido. Tales procesos con soportes de esterillas se describen por ejemplo, en los documentos de patente de los EE.UU. de números 6.372.810 y 5.908.701. Otra aplicación de formación de espuma es la fabricación de elastómeros microcelulares, tales como suelas de zapatos.
- 10 La espuma de poliuretano fabricada según la invención es útil como amortiguación de muebles, asientos de automóviles, tableros de instrumentos de automóviles, aplicaciones de embalaje, otras aplicaciones de amortiguación y manipulación de energía, soportes de esterillas, empaquetadura, y otras aplicaciones para las que se usan espumas de poliuretano convencionales. Los elastómeros de poliuretano son útiles en muebles y ruedas de vehículos, ruedas giratorias, tejidos para el automóvil, y otras aplicaciones de caucho sintético.
- 15 Ejemplos 1 y 2

El siguiente procedimiento general se usa para fabricar una dispersión de partículas de estireno-acrilonitrilo en estearato de metilhidroximetilo.

- Se precalienta un reactor a 60 °C y se carga con una carga inicial de estearato de metilhidroximetilo (MHMS, del inglés methylhydroxymethyl stearate) y un compuesto estabilizador. El compuesto estabilizador es un poliéter de 20 poliéter con un número de peso molecular promedio de 8.000 – 15.000 con insaturación etílica inducida y grupos hidroxilo libres. A continuación se calienta el reactor bajo vacío a 125 °C. A continuación se cierra la válvula de vacío, lo que resulta una presión en el interior del reactor de aproximadamente de 0,1 bar. Los monómeros (estireno y acrilonitrilo en una proporción de 70/30 en peso) se mezclan con MHMS adicional, iniciador de radicales libres (azobis(metilbutironitrilo)) y dodecanotiol. Esta mezcla de comonómeros se introduce en el reactor durante un 25 período de 60-90 minutos mientras se mantiene la temperatura del reactor a 125 °C. Después de finalizar la adición de esta mezcla de comonómeros, se alimenta al reactor una mezcla de azobis(metilbutironitrilo) y MHMS durante un período de 30 minutos. A continuación, la mezcla de reacción se mantiene a 125 °C durante 30 minutos adicionales, se enfría a 40 °C, y se almacena. Se toma una muestra para filtración y análisis del monómero libre. El resto se separa por arrastre para eliminar los monómeros residuales y a continuación se analiza más a fondo. Los resultados 30 son como los que se indican en la Tabla 1.

Tabla 1

<u>Ingredientes/Propiedad</u>	
<u>Carga Inicial, partes</u>	
Estabilizador A	73,56
MHMS	120,57
<u>Mezcla de comonómeros</u>	
Estireno	280
Acrilonitrilo	120
AMBN	1,62
Dodecanotiol	4,05
MHMS	169,13
<u>Mezcla de post-monómeros</u>	
AMBN	1,07
MHMS	30
Sólidos nominales, %	50
Estireno residual, % en peso	0,22
Acrilonitrilo residual, % en peso	0,44
Filtrabilidad, 35 µm, 300 segundos, %	100
Viscosidad, 25 °C, Cono/copa 100s ⁻¹ , mPa·s	5.000
Tamaño de partícula D [4,3]	1,7

ES 2 417 130 T3

Las espumas de poliuretano se preparan usando esta dispersión en una formulación tal como se establece en la Tabla 2.

Tabla 2

Ingredientes	Partes en Peso	
	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Poliol de poliéter – EO encapsulado	18,75	0
Dispersión de arriba	18,75	37,5
Poliol de poliéter	62,5	62,5
Dietanol amina	1,6	1,6
Catalizador de amina	0,35	0,35
Catalizado órgano-estaño	0,08	0,08
Agua	4,2	4,2
Tensioactivo	1,2	1,2

- 5 Ambas formulaciones espuman bien para formar una espuma de poliuretano de buena calidad. Las propiedades físicas de las espumas se miden y son como las indicadas en la Tabla 3. Las deformaciones permanentes por compresión, la resiliencia, la resistencia al desgarro, la resistencia a la tracción, la elongación, el módulo, la densidad y el flujo de aire se miden según la norma ASTM D3794-95. La carga media al 65% de deformación se mide según la norma ISO 243-97.

Tabla 3

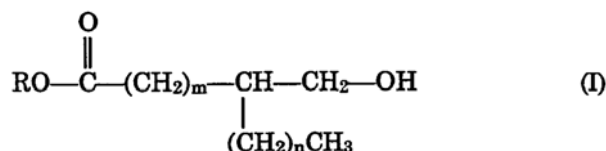
Propiedad	Valor	
	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Deformación permanente por compresión al 50 %, %	16	41
Deformación permanente por compresión tras envejecimiento con humedad al 50 %, %	32	41
Deformación permanente por compresión al 75%, %	62	72
Deformación permanente por compresión tras envejecimiento con humedad al 75%, %	56	66
Resiliencia, %	38	29
Elongación a rotura, %	60	58
Resistencia al desgarro N/m (libra/pulgada)	28,6 (1,60)	26,8 (1,50)
Resistencia a la tracción, kPa (psi)	103 (15)	90 (13)
Carga media al 65 % de deformación, N (libras)	538 (121)	556 (125)
Módulo medio	3	3
Histéresis, %	67	50
Densidad, kg/m ³ (libras/pie ³)	30,4 (1,9)	33,2 (2,1)
Flujo de aire, L/s (pie ³ /min)	0,61 (1,29)	0,56 (1,18)

REIVINDICACIONES

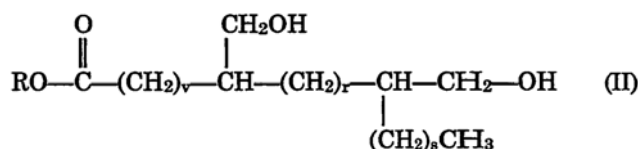
1. Un proceso para preparar un poliuretano, que comprende formar una mezcla de reacción que comprende al menos un poliisocianato, un ácido graso con un promedio de al menos 0,8 grupos hidroximetilo por molécula, y al menos un compuesto de poliál, poliamina o aminoalcohol, y curar la mezcla de reacción para formar un polímero de poliuretano, en donde el ácido graso es de 10 a 50 por ciento en moles de materiales reactivos con isocianato diferentes del agua.

2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el ácido graso contiene de 10 a 26 átomos de carbono.

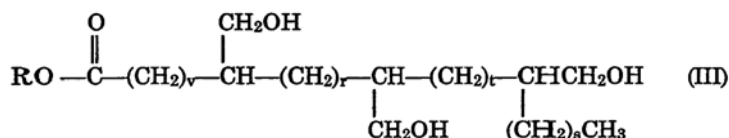
3. El proceso de la reivindicación 1 ó 2, en donde el ácido graso es una mezcla de materiales seleccionados de materiales con estructuras A1, A2, A3, A4 y A5, en donde A1 es:



en donde m es número mayor que 3, n es mayor que o igual a cero y, m + n es de 8 a 22, especialmente de 11 a 19, A2 es:



en donde v es un número mayor que 3, r y s son cada uno números mayores que o igual a cero con v + r + s que es de 6 a 20, especialmente de 10 a 18, A3 es:



en donde v, cada uno de r y s son como se definen antes, t es un número mayor que o igual a cero, y la suma de v, r, s y t es de 5 a 19, especialmente de 10 a 19, A4 es:



donde w es de 10 a 24, y A5 es:



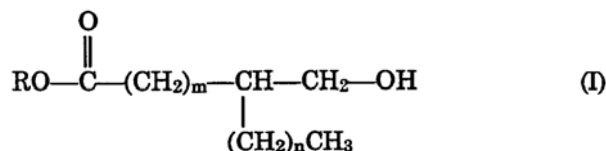
donde R' es un grupo alquilo lineal o ramificado que está sustituido con al menos un grupo éter cíclico y opcionalmente uno o más grupos hidroxilo u otros grupos éter.

4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde la mezcla de reacción contiene un aducto de un catalizador de amina terciaria y al menos una porción del ácido graso, aducto que es un catalizador de acción retardada o activado por calor.

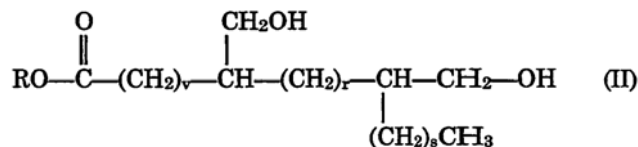
5. Un proceso para preparar un poliuretano, que comprende formar una mezcla de reacción que comprende al menos un poliisocianato, un ácido graso o éster de alquilo no sustituido o sustituido de manera inerte con un promedio de al menos 0,8 grupos hidroximetilo por molécula, y al menos un compuesto de poliál o poliamina, y curar la mezcla de reacción para formar un polímero de poliuretano, en donde el sustituyente inerte se selecciona de arilo, cicloalquilo, sililo, halógeno, nitro, éter y éster.

6. El proceso de la reivindicación 5, en donde el éster es de un ácido graso que contiene hidroximetilo con 12 a 26 átomos de carbono.

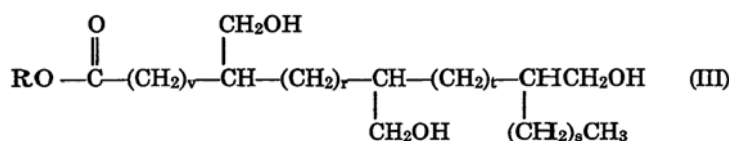
7. El proceso de la reivindicación 5 ó 6, en donde el ácido graso es una mezcla de materiales seleccionados de materiales con estructuras A1, A2, A3, A4 y A5, en donde A1 es:



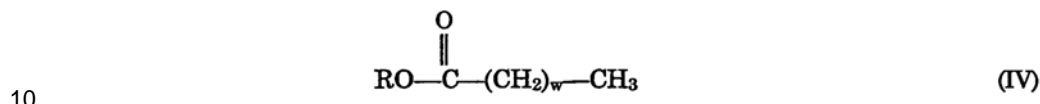
en donde R es un grupo alquilo no sustituido o sustituido de forma inerte, m es número mayor que 3, n es mayor que o igual a cero y m + n es de 8 a 22, especialmente de 11 a 19, A2 es:



5 en donde R es como antes, v es un número mayor que 3, r y s son cada uno números mayores que o iguales a cero con v + r + s que es de 6 a 20, especialmente de 10 a 18, A3 es:



en donde R, v, cada uno de r y s son como se definen antes, t es un número mayor que o igual a cero, y la suma de v, r, s y t es de 5 a 18, especialmente de 10 a 18, A4 es:



donde R es como antes y w es de 10-24, y A5 es:



donde R es como antes y R' es un grupo alquilo lineal o ramificado que está sustituido con al menos un grupo éter cíclico y opcionalmente uno o más grupos hidroxilo u otros grupos éter.

- 15 8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde el polioliol, la poliamina o el aminoalcohol incluye un polioliol de poliéter o de poliéster con un peso equivalente de al menos 400.
9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde el polioliol, la poliamina o el aminoalcohol incluye al menos un material con un peso equivalente de 30 a 200.
- 20 10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 5-7, en donde la mezcla de reacción contiene al menos un catalizador que cataliza una reacción de formación de uretano y una reacción de transesterificación o amidación.
11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde la mezcla de reacción contiene al menos un catalizador órgano-estaño.
12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 5-7 ó 10, en donde el polímero de poliuretano se cura posteriormente a una temperatura elevada para formar grupos éster y/o amida entre el grupo éster del éster del ácido graso que contiene hidroximetilo y un grupo amino o hidroxilo del polioliol, de la poliamina o del aminoalcohol.
- 25 13. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en donde la mezcla de reacción contiene un agente de expansión, y el polímero de poliuretano es celular.
14. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en donde el polímero de poliuretano es elastomérico.