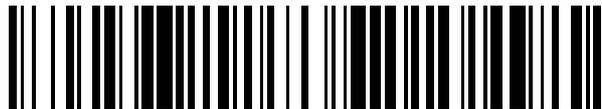


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 789**

51 Int. Cl.:

C08G 18/36 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2009 E 09764366 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2013 EP 2350191**

54 Título: **Aceites naturales modificados y productos preparados a partir de los mismos**

30 Prioridad:

14.11.2008 US 114645 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.01.2014

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (50.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US y
ROHM AND HAAS COMPANY (50.0%)

72 Inventor/es:

CASATI, FRANCOIS;
SHUTOV, PAVEL;
VAN DER WAL, HANNO;
COOKSON, PAUL;
MORLEY, TIMOTHY;
WILMOT, NATHAN;
ZALAMEA, LUIS;
WU, ZHIZHONG;
ZUPANCIC, JOSEPH y
VIETTI, DAVID

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 436 789 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

Aceites naturales modificados y productos preparados a partir de los mismos

Campo de la invención

5 Las realizaciones de la presente invención se refieren en general a aceites naturales o grasas modificados y a productos basados en tales recursos renovables.

Descripción de la Técnica Relacionada

10 Los poliéter polioles basados en la polimerización de óxidos de alquileno, poliéster polioles o sus combinaciones, son, junto con los isocianatos, los componentes principales de un sistema de poliuretano. Una clase de polioles son los polioles convencionales basados en petróleo, y otra clase son los polioles preparados a partir de aceites vegetales u otras materias primas renovables. Los polioles basados en materias primas renovables se pueden vender y comercializar como componente de mezclas de polioles que, con frecuencia, pueden incluir polioles convencionales basados en petróleo. Una mayoría de los polioles basados en materias primas renovables se basan en la epoxidación o hidroformilación de aceites naturales insaturados con una posterior transesterificación o alcoxilación, o incluso ambas. El documento "Polymerization of Maleic Anhydride-Modified Plant Oils with Polyols" (TARIK EREN, SELIM H. KOSEFOGLU, RICHARD WOOL, JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, vol. 90, 22 de diciembre de 2002 (2002-12-22), páginas 197-202) describe la reacción de triglicéridos de aceite de soja con anhídrido maleico en ausencia de un catalizador de isomerización del doble enlace para formar un aceite de soja maleinizado. El aceite de soja maleinizado se polimeriza seguidamente con dióles para dar un semiéster polimérico. Sin embargo, tales polioles pueden no ser adecuados para su uso en espumas de poliuretano de alta elasticidad y rígidas debido a su limitada funcionalidad.

20 Por tanto, se necesita un polioliol basado en materias primas renovables que también se pueda usar para la producción de espumas de alta elasticidad y rígidas, así como en la producción de elastómeros, adhesivos y revestimientos.

Resumen

25 Las realizaciones de la invención proporcionan procedimientos para las modificaciones de aceites o grasas naturales a compuestos adecuados para la producción de espumas de poliimida, poliimida-poliuretano, poliamida-poliuretano y poliuretano flexibles y rígidas, así como elastómeros, adhesivos y revestimientos, y procedimientos de producción de tales aceites o grasas naturales, espumas, elastómeros, adhesivos y revestimientos.

30 En una realización de la invención, se proporciona un procedimiento para la producción de un polioliol. El procedimiento incluye proporcionar al menos un aceite o grasa natural que tenga al menos un resto eno, hacer reaccionar el al menos un aceite o grasa natural con al menos uno de un enófilo o una mezcla de enófilo/dienófilo en ausencia de un catalizador de isomerización de doble enlace para formar al menos un aceite natural modificado, y hacer reaccionar el al menos un aceite natural modificado con al menos un óxido de alquileno en presencia de al menos un catalizador de cianuro de doble metal para formar al menos un polioliol de aceite natural modificado alcoxilado. En una realización, el al menos un aceite natural modificado se puede hacer reaccionar con al menos un agente de apertura de anillo para formar al menos un aceite natural modificado con anillo abierto antes de que reaccione con el al menos un óxido de alquileno en presencia de un catalizador de cianuro de doble metal para formar el al menos un polioliol de aceite natural modificado alcoxilado.

40 En otra realización, se proporciona un polioliol de aceite natural modificado alcoxilado, e incluye un producto de reacción de al menos un aceite o grasa natural que tiene al menos un resto eno, al menos uno de un enófilo o mezcla de enófilo/dienófilo, y al menos un óxido de alquileno. El producto de reacción se forma en presencia de al menos un catalizador de cianuro de doble metal y en ausencia de un catalizador de isomerización de doble enlace.

45 En otra realización, se proporciona un polioliol de aceite natural modificado alcoxilado. El polioliol incluye un producto de reacción de al menos un óxido de alquileno y al menos un aceite natural modificado. El al menos un óxido de alquileno y el al menos un aceite natural modificado se hacen reaccionar en presencia de un catalizador de cianuro de doble metal. El al menos un aceite natural modificado incluyen un producto de reacción de al menos un aceite o grasa natural y al menos uno de un enófilo o una mezcla de enófilo/dienófilo en ausencia de un catalizador de isomerización de doble enlace. El al menos un aceite o grasa natural incluye al menos un resto eno.

50 En otra realización, se proporciona un polioliol de aceite natural modificado alcoxilado. El polioliol incluye un producto de reacción de al menos un óxido de alquileno y al menos un aceite natural modificado con anillo abierto. El al menos un óxido de alquileno y el al menos un aceite natural modificado de anillo abierto se hacen reaccionar en presencia de un catalizador de cianuro de doble metal, y el al menos un aceite natural modificado de anillo abierto incluye un producto de reacción de al menos un compuesto que de apertura de anillo y al menos un aceite natural modificado. El al menos un aceite natural modificado incluye un producto de reacción de al menos un aceite o grasa natural y al menos uno de un enófilo o una mezcla de enófilo/dienófilo en ausencia de un catalizador de isomerización de doble enlace. El al menos un aceite o grasa natural incluye al menos un resto eno.

55

En otra realización, se proporciona un poliuretano. El poliuretano es un producto de reacción de al menos un isocianato y una mezcla que incluye el polioliol de aceite natural modificado alcoxilado descrito antes.

5 En otra realización, se proporciona un procedimiento para la producción de un poliuretano. El procedimiento incluye proporcionar al menos un aceite o grasa natural que comprende al menos un resto eno, hacer reaccionar el al menos un aceite o grasa natural con al menos uno de un enófilo o mezcla de enófilo/dienófilo para formar al menos un aceite natural modificado, hacer reaccionar el al menos un aceite natural modificado con al menos un óxido de alquileno en presencia de al menos un catalizador de cianuro de doble metal para formar al menos un polioliol de aceite natural modificado alcoxilado, formar una formulación de polioliol que comprende el al menos un polioliol de aceite natural modificado alcoxilado, hacer reaccionar la formulación de polioliol con al menos un isocianato para formar un poliuretano.

10 En otra realización, se proporciona un procedimiento para la producción de un poliuretano. El procedimiento incluye proporcionar al menos un aceite o grasa natural que comprende al menos un resto eno, hacer reaccionar el al menos un aceite o grasa natural con al menos un enófilo o mezcla de enófilo/dienófilo para formar al menos un aceite natural modificado, hacer reaccionar el al menos un aceite natural modificado con un agente de apertura de anillo para formar al menos un aceite natural modificado con anillo abierto, hacer reaccionar el al menos un aceite natural modificado con anillo abierto con al menos un óxido de alquileno en presencia de al menos un catalizador de cianuro de doble metal para formar al menos un polioliol de aceite natural modificado alcoxilado, formar una formulación de polioliol que comprende el al menos un polioliol de aceite natural modificado alcoxilado, hacer reaccionar la formulación de polioliol con al menos un isocianato para formar un poliuretano.

Breve descripción de los dibujos

25 En tanto en cuanto la forma en que las características antes citadas de la presente invención pueden comprenderse con detalle, se puede disponer de una descripción de la invención más particular, resumida de forma breve antes, por referencia a las realizaciones, algunas de las cuales se ilustran en el dibujo adjunto. Se contempla que elementos y características de una realización puedan incorporarse de forma beneficiosa en otras realizaciones sin que se indique adicionalmente. Sin embargo, se apreciará que los dibujos adjuntos ilustran solo realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención y, por tanto, no se considerarán limitantes de su alcance, para que la invención pueda reconocer otras realizaciones igualmente eficaces.

La Figura 1 es un diagrama de flujos de varios posibles procesos de acuerdo con las realizaciones de la invención.

Descripción detallada

30 Realizaciones de la invención proporcionan compuestos basados en aceites naturales adecuados tanto para espumas de poliuretano flexibles como para espumas de poliuretano rígidas, así como elastómeros, adhesivos y revestimientos, y a procedimientos para la producción de tales compuestos y productos. Los compuestos basados en aceites naturales se pueden preparar de una forma bastante económica mientras que, al mismo tiempo, mantienen bajos niveles de compuestos orgánicos volátiles en las espumas.

35 La Figura 1 representa una descripción general de cómo se pueden preparar, de acuerdo con realizaciones de la invención, ejemplos de tales compuestos basados en aceites naturales. Las realizaciones pueden comenzar con un aceite natural.

40 Los aceites naturales proceden de recursos de materias primas renovables tales como semillas vegetales de plantas naturales y/o genéticamente modificadas (GMO) y/o grasas de origen animal. Tales semillas vegetales de plantas o grasas de origen animal incluyen aceites y/o grasas que, por lo general, están compuestos por triglicéridos, es decir, ácidos grasos unidos entre sí con glicerol. Por ejemplo, los aceites vegetales pueden tener al menos aproximadamente un 70 por ciento de ácidos grasos insaturados en el triglicérido. Tales ácidos grasos insaturados tienen al menos un hidrógeno alílico o "resto eno" presente en la porción grasa del ácido graso. El producto natural puede contener al menos aproximadamente 85 por ciento en peso de ácidos grasos insaturados. Ejemplos de aceites vegetales incluyen, aceites de ricino, soja, oliva, cacahuete, colza, maíz, sésamo, algodón, colza, cártamo, linaza, palma, pepitas, grosella negra, pipas de calabaza, semilla de borraja, germen de madera, pipas de albaricoque, pistacho, almendra, nuez de macadamia, aguacate, falso espino, cáñamo, avellana, onagra, rosa salvaje, abrojo, nuez, girasol, semilla de jatrofa o una de sus combinaciones. De manera adicional, también se pueden usar aceites obtenidos a partir de organismos, tales como algas. Ejemplos de productos animales incluyen manteca de cerdo, sebo de ternera, aceites de pescado y sus mezclas. También se puede usar una combinación de aceites/grasas basados en vegetales, de algas y/o animales. Los aceites o grasas naturales se pueden someter a un procedimiento para isomerizar todos los dobles enlaces aislados, como se describe en las patentes de Estados Unidos números 3.784.537 y 3.984.444.

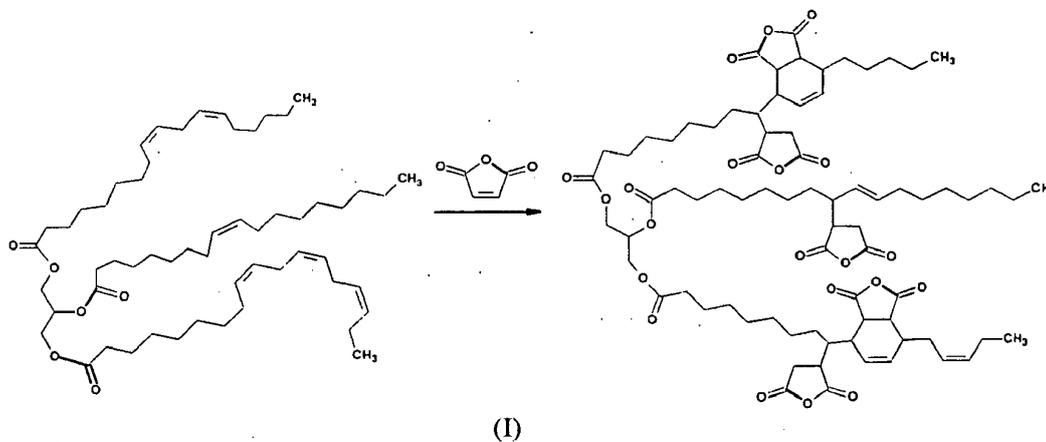
55 Los aceites naturales, como se describe en el presente documento, también incluyen los ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos derivados de los aceites o grasas naturales. Es decir, el término "aceite natural" también incluye ácidos grasos insaturados y los correspondientes ésteres de los mismos. Ejemplos de tales ácidos grasos insaturados incluyen ácido oleico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$), ácido miristoleico

(CH₃(CH₂)₃CH=CH(CH₂)₇COOH), ácido palmitoleico (CH₃(CH₂)₅CH=CH(CH₂)₇COOH), ácido oleico
 (CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇COOH), ácido linoleico (CH₃(CH₂)₄CH=CHCH₂CH=CH(CH₂)₇COOH), ácido α-linolénico
 (CH₃CH₂CH=CHCH₂CH=CHCH₂CH=CH(CH₂)₇COOH), ácido araquidónico
 (CH₃(CH₂)₄CH=CHCH₂CH=CHCH₂CH=CHCH₂CH=CH(CH₂)₃COOH), ácido icosapentaenoico
 5 (CH₃CH₂CH=CHCH₂CH=CH-CH₂CH=CHCH₂CH=CHCH₂CH=CH(CH₂)₃COOH), ácido erúcico
 (CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₁₁COOH) y ácido docosahexaenoico (CH₃CH₂CH=CHCH₂CH=CH-
 CH₂CH=CHCH₂CH=CHCH₂CH=CHCH₂CH=CH(CH₂)₂COOH)

Los aceites naturales, o combinaciones de los mismos, se hacen reaccionar con un enófilo o mezcla de
 10 enófilo/dienófilo que contiene funcionalidad ácido, semiéster o anhídrido para formar un Aceite Natural Modificado
 (MNO, del inglés Modified Natural Oil). Ejemplos incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, anhídrido
 maleico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico, ácido acrílico y semiésteres de
 ácido maleico. La reacción los aceites naturales y el enófilo o mezcla de enófilo/dienófilo se puede llevar a cabo en
 ausencia sustancial de un catalizador de isomerización de doble enlace, tal como yodo. Las reacciones de aceites
 15 naturales que contienen restos ácido linoleico y ácido linolénico con enófilos/dienófilos son bien conocidas. En casos
 en los que no está presente catalizador de isomerización de doble enlace (por ejemplo, yodo) y la temperatura es
 superior a aproximadamente 200°C, la reacción se conoce como reacción de Alder-eno en la que la adición se
 produce en un sitio de doble enlace en la cadena de ácido graso formando un aducto de Alder-eno, acompañada por
 un cambio dialílico de dobles enlaces formando el sistema de dieno conjugado. Dichos sistemas de dieno conjugado
 son el objeto de la reacción de cicloadición de Diels-Alder con un posterior equivalente de enófilo/dienófilo.

20 Evitando el uso de yodo, es posible mejorar el rendimiento del diaducto para los restos ácido linoleico y linolénico, y
 más esencialmente, promover la adición de Alder-eno para el resto ácido oleico, pudiendo ser esta la única vía de
 funcionalización posible en condiciones determinadas. Así, no usar catalizadores de yodo permite conseguir un
 mayor grado de funcionalización del aceite natural e introducir, como promedio, más restos enófilo/dienófilo en la
 25 estructura del aceite natural. La adición de yodo permite llevar a cabo la reacción a menores temperaturas en un
 compromiso de menor grado de funcionalización.

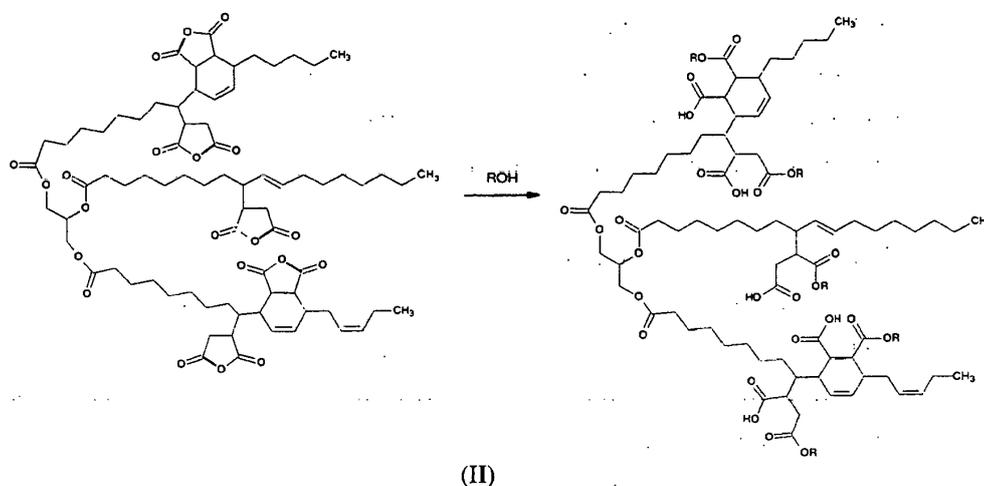
En una realización no limitante, se hace reaccionar anhídrido maleico con un aceite como se observa en el Esquema
 (I):



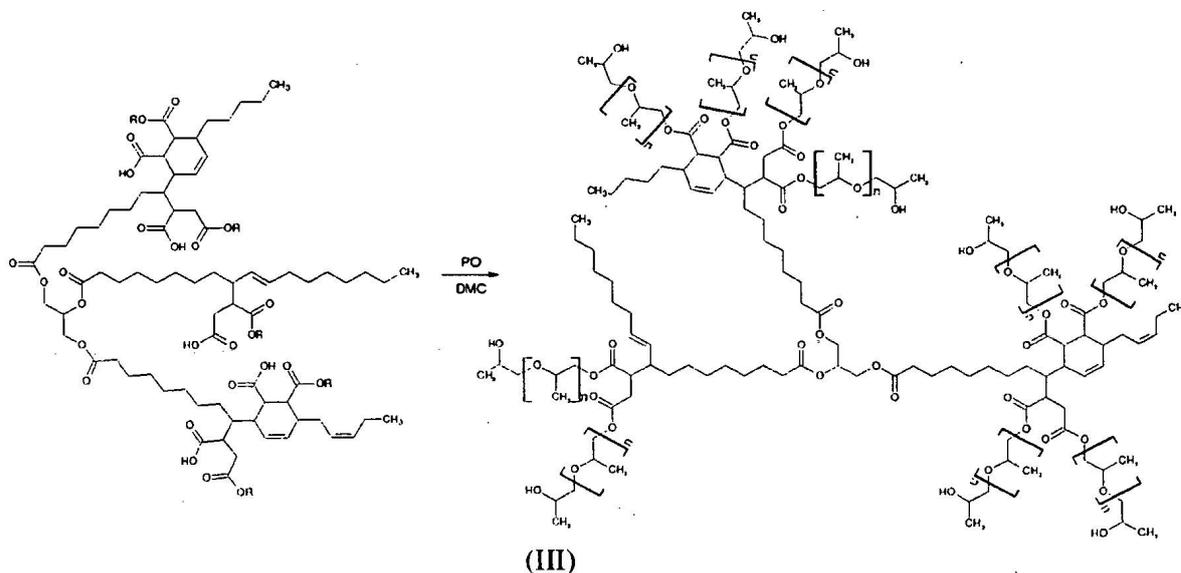
30 En el ejemplo particular representado del Esquema (I), usado únicamente con fines ilustrativos, el aceite incluye los
 restos de ácido graso de ácido linoleico, ácido oleico y ácido linolénico. La composición de aceite y/o grasa puede
 variar dependiendo de la fuente de aceite y/o grasa. Son posibles diversas combinaciones de ácidos grasos unidos
 con glicerol y, además de ácidos grasos insaturados, pueden incluir ácidos grasos saturados tales como ácido
 esteárico y ácido palmítico. Otro ácido graso puede ser ácido ricinoleico, sin embargo, puede producirse
 35 interferencia entre el hidroxilo del ácido ricinoleico y el enófilo. La reacción del Esquema (I) se puede llevar a cabo a
 temperaturas elevadas, tales como de aproximadamente 150°C a aproximadamente 300°C, aproximadamente
 170°C a aproximadamente 200°C, o de aproximadamente 180°C a aproximadamente 230°C. El tiempo de reacción
 puede ser de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 10 horas. En una realización el tiempo de reacción es
 de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 5 horas, y en otra realización, de aproximadamente 2 horas a 4
 horas.

40 En otra realización, se puede hacer reaccionar oleato de metilo o triglicérido de ácido oleico con anhídrido maleico
 proporcionando aductos 1:1 que se originan de la adición de Alder-eno. En otra realización, se puede hacer
 reaccionar linoleato de metilo o triglicérido de ácido linoleico con anhídrido maleico proporcionando aductos 1:1 que
 se originan de la adición de Alder-eno y aductos 1:2 formados por la adición de Alder-eno seguida por cicloadición
 de Diels Alder.

- 5 Como se representa en la Figura 1, los aceites naturales modificados pueden hacerse reaccionar con un agente de apertura de anillo adecuado para formar un Aceite Natural Con Anillo Abierto (RONO, del inglés Ring Opened Natural Oil). Se puede usar un agente de apertura de anillo opcional para abrir opcionalmente los anillos de anhídrido cíclico presentes cuando el enófilo o la mezcla de enófilo/dienófilo incluye un anhídrido, tal como anhídrido maleico representado en el Esquema (II) no limitante. El agente de apertura de anillo puede ser de la fórmula R-OH,
- 10 en la que R es H, un sustituyente de cadena alquilo, una cadena aminoalquilo, cadena hidroxialquilo, arilo, aminoarilo o hidroxiarilo. En una realización el agente de apertura de anillo es al menos uno de agua y monopropilenglicol (1,2-propanodiol). En otra realización el agente de apertura de anillo es la menos uno de 2-hidroxipropilamina y bis(2-hidroxipropil)amina. La reacción del Esquema (II) se puede llevar a cabo a temperaturas elevadas, tales como de aproximadamente 40°C a aproximadamente 140°C, aproximadamente 50°C a aproximadamente 100°C, o de aproximadamente 65°C a aproximadamente 70°C. El tiempo de reacción puede variar de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 24 horas o más. En una realización el tiempo de reacción es de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 24 horas, y en otra realización, de aproximadamente 2 horas y 8 horas, dependiendo de la viscosidad de los reaccionantes y la eficacia de agitación.
- 15 Tanto el MNO como el RONO pueden presentar una respuesta de deformación lineal al esfuerzo cortante que indica que son líquidos newtonianos y no polímeros reticulados.



- 20 Como se representa también en la Figura 1, el aceite natural con anillo abierto puede alcoxilarse seguidamente para formar Polioles de Aceite Natural Modificado Alcoxilado (AMNOP, del inglés Alkoxyated Modified Natural Oil Polyols). El Esquema (III) representa una reacción de alcoxilación a modo de ejemplo, no limitante, en la que los aceites naturales modificados del Esquema (II) se hacen reaccionar con óxido de propileno en presencia de un catalizador de DMC (cianuro de doble metal, del inglés Double Metal Cyanide). De forma alternativa, la alcoxilación descrita en relación con el Esquema (III) se puede llevar a cabo directamente sobre los aceites naturales modificados originados de la reacción del aceite natural y el enófilo o mezcla de enófilo/dienófilo (como se simboliza por las líneas de trazos en la Figura 1).
- 25



La alcoxilación del Esquema (III) se puede llevar a cabo mezclando en primer lugar los aceites naturales modificados y el catalizador. La dispersión del catalizador sólido se puede homogeneizar con un homogeneizador disponible de forma comercial, tal como un Ultra Turrax T25 de IKA. En una realización, la dispersión se homogeneiza a aproximadamente 20000 rpm durante aproximadamente 7 minutos. El catalizador se puede dispersar, de forma alternativa, en un disolvente y luego mezclarse con los aceites naturales modificados. El disolvente puede ser un disolvente polar no prótico tal como acetona, DMSO o THF. De forma alternativa, el disolvente puede ser un disolvente no prótico, no polar tal como benceno, tolueno o xileno. Mientras se agita, la mezcla se puede evacuar varias veces introduciendo un gas inerte, tal como nitrógeno o argón. El gas inerte se puede introducir de modo que la presión interna del recipiente de reacción sea de aproximadamente 10^5 Pa a aproximadamente 10^6 Pa, preferiblemente de aproximadamente 2×10^5 Pa a aproximadamente 5×10^5 Pa. En una realización, la presión resultante es de $3,5 \times 10^5$ Pa. La agitación se puede llevar a cabo de aproximadamente 10 rpm a aproximadamente 1000 rpm, preferiblemente de aproximadamente 100 rpm a aproximadamente 700 rpm. En una realización la agitación se lleva a cabo a aproximadamente 500 rpm. Mientras se continúa agitando la mezcla, se puede aplicar vacío para reducir la presión en el recipiente de reacción hasta aproximadamente 0,01-0,1 $\times 10^5$ Pa.

La mezcla de catalizador y aceites naturales modificados (iniciador) se calienta seguidamente hasta aproximadamente 90°C a aproximadamente 160°C, preferiblemente de aproximadamente 110°C a aproximadamente 130°C, y luego se presuriza el reactor con una cantidad inicial de óxido de alquileo, hasta que se alcanza en el recipiente de reacción una presión aproximadamente 10^5 Pa a aproximadamente 10^6 Pa, preferiblemente de aproximadamente 2×10^5 Pa a aproximadamente 5×10^5 Pa. En una realización, la mezcla se calienta hasta aproximadamente 120°C, y el recipiente de reacción se presuriza con óxido de alquileo hasta aproximadamente 3×10^5 Pa. La reacción puede progresar a una velocidad de reacción lenta durante aproximadamente 0-30 horas, como se indica por una lenta disminución de presión en el reactor. Durante este tiempo, puede producirse una reacción entre los grupos ácido carboxílico de los aceites naturales modificados y el óxido de alquileo hasta que los grupos ácido carboxílico hayan reaccionado y formado una unión éster con el óxido de alquileo. La velocidad de reacción inicial se puede modificar dependiendo del disolvente en el que esté dispersado el catalizador. Por ejemplo, si el catalizador está dispersado en un disolvente no polar, tal como tolueno, o no se usa disolvente y el medio de polimerización es el propio aceite natural modificado, los aceites naturales modificados y las partículas de catalizador de DMC pueden formar micelas estables, formando las cadenas hidrocarbonadas hidrófobas la capa externa de la micela y formando el éster más hidrófilo y las partes con funcionalidad hidroxilo de los aceites naturales modificados junto con la partícula de catalizador el núcleo de la micela. Si se forma dicha micela, el impedimento estérico puede impedir que el óxido de alquileo entre en el sitio activo del aceite natural modificado, lo que puede dar lugar a una reacción lenta de grupos ácido carboxílico con el óxido de alquileo. Añadiendo o, en su lugar, usando disolventes más polares o hidrófilos o coiniciadores (tales como ácido cítrico, ácido succínico, glicerina, MPG o mezclas de los mismos, etc.) para diluir el aceite natural modificado y así invertir la polaridad del medio de polimerización, las micelas no se pueden formar o se pueden formar micelas invertidas con la funcionalidad hidrófila de los aceites naturales modificados junto con la partícula de catalizador que forma la capa externa y la cadena hidrocarbonada hidrófila que forma el núcleo de las micelas. En cualquier caso, los sitios activos del aceite natural modificado quedarán accesibles para las moléculas de óxido de alquileo. Puesto que el óxido de alquileo llega a los sitios activos en la superficie del catalizador junto con los sitios reactivos a carboxilo y/o hidroxilo en los aceites naturales modificados y/o en el coiniciador, se produce a continuación una rápida polimerización como se indica por una caída en la presión a medida que se consume el óxido de alquileo. Si la alcoxilación se realiza en aceites naturales modificados puros o en aceites naturales modificados diluidos con un disolvente no polar, el inicio de la rápida polimerización tiene lugar cuando la mayor parte de los grupos carboxílicos estén terminados en óxido de alquileo, de forma típica después de aproximadamente 12-24 horas. En algunas realizaciones solo puede tener lugar una rápida polimerización tras la reacción de óxido de alquileo con todos los grupos ácido carboxílico de los aceites naturales modificados para formar grupos éster.

Si no se usa disolvente hidrófilo o coiniciador, dependiendo del grado de alcoxilación deseado, se puede añadir al reactor todo el óxido de alquileo necesario al comienzo. Sin embargo, también es posible añadir más óxido de alquileo al reactor una vez que la velocidad de reacción aumente a medida que los grupos ácido carboxílico se convierten en ésteres. Si el medio de polimerización es suficientemente hidrófilo para prevenir la formación de micelas hidrófobas con las partículas de catalizador en el núcleo, el período de inducción no existe prácticamente para monómeros de óxido de etileno y óxido de propileno, tal que la alcoxilación con DMC comienza inmediatamente. Una manera conveniente de añadir el óxido de alquileo es presurizar el reactor de forma manual o automática con óxido de alquileo y dejar que el óxido de alquileo alimente el reactor según lo requiera, manteniendo una presión más o menos constante dentro del reactor. De forma alternativa, se puede alimentar cualquier óxido de alquileo adicional en uno o más incrementos discretos. En una realización, el recipiente de reacción se mantiene a aproximadamente 160°C y se alimenta óxido de alquileo al recipiente de reacción durante un período de aproximadamente ½ hora a aproximadamente 1,5 horas a una velocidad de alimentación de aproximadamente 300 g/hora a aproximadamente 900 g/hora.

La cantidad total de óxido de alquileo que se alimenta dependerá del peso equivalente del producto deseado. Se puede añadir tan poco como un mol de óxido de alquileo por grupo ácido carboxílico, hidroxilo y/o ácido inorgánico equivalente de aceite modificado y/o coiniciador. Las realizaciones de la invención se adaptan bien para la adición

de al menos un mol de óxido de alquileo por grupo ácido o grupo hidroxilo equivalente de aceite modificado y/o coiniador. Se puede añadir suficiente óxido de alquileo para preparar cualquier poliéter de peso molecular deseable, tal como uno que tenga un peso molecular promedio ponderal de 200.000 daltons o más. Sin embargo, en la mayoría de los casos el uso final deseado del producto establecerá su peso molecular o equivalente. Así, por ejemplo, para preparar polioles para aplicaciones de poliuretano, pesos equivalentes de poliéter de aproximadamente 75-300 son de interés particular para espumas de poliuretano rígidas, pesos equivalentes de aproximadamente 300-1300 son de particular interés para preparar espumas moldeadas y materiales esponjados en placas de alta elasticidad y pesos equivalentes de aproximadamente 800-3000 son de particular interés para preparar material esponjado en placas convencional y elastómeros moldeados por inyección con reacción. Para aplicaciones de tensioactivos, los pesos moleculares de aproximadamente 350 a aproximadamente 6000 son de particular interés. En la mayoría de las aplicaciones, es deseable que el producto sea un líquido. Los homopolímeros de poli(oxietileno) tienden a formar sólidos cuando sus pesos moleculares promedio ponderales exceden de aproximadamente 700 daltons. Todos los pesos indicados anteriormente son pesos moleculares promedio en número.

De manera similar, la selección de óxido de alquileo dependerá en gran parte del uso final buscado del producto. Entre los óxidos de alquileo que se pueden polimerizar con el complejo catalizador de la invención están óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de estireno y epíclorhidrina. Se pueden usar mezclas de estos y se pueden polimerizar dos o más de ellos secuencialmente para obtener copolímeros de bloque. Para aplicaciones de poliuretanos, los óxidos de alquileo preferidos son óxido de propileno solo, mezclas de al menos 50% en peso de óxido de propileno y hasta aproximadamente 50% en peso de óxido de etileno (para formar un copolímero al azar) y óxido de propileno seguido de óxido de etileno, de manera que se formen cadenas de poli(oxietileno) terminal que constituyan hasta aproximadamente 30% del peso total del producto. Para otras aplicaciones, el óxido de etileno solo, óxido de 1,2-butileno, mezclas de óxido de etileno/óxido de 1,2-butileno, óxido de etileno seguido de óxido de propileno u óxido de butileno, óxido de butileno seguido de óxido de etileno y/o propileno, óxido de propileno solo, mezclas de óxido de propileno y óxido de etileno y/o butileno, y óxido de propileno seguido de óxido de etileno y/o butileno, son óxidos de alquileo preferidos.

Además, los monómeros que copolimerizarán con el óxido de alquileo en presencia del complejo catalizador se pueden usar para preparar poliéter polioles modificados, después de haberse activado el catalizador. Tales comonómeros incluyen oxetanos como los descritos en las patentes de Estados Unidos números 3.278.457 y 3.404.109 y anhídridos según se describe en las patentes de Estados Unidos números 5.145.883 y 3.538.043, que dan poliéteres y poliéster o poli(éter-éster)-polioles, respectivamente. Las lactonas según se describen en la patente de EE.UU. n° 5.525.702 y dióxido de carbono son ejemplos de otros monómeros adecuados que se pueden polimerizar con el catalizador de la invención.

La reacción de polimerización se puede llevar a cabo de manera continua o de manera discontinua. En tales procedimientos continuos, la mezcla de aceite modificado/coiniador hidrófilo o disolvente/catalizador se alimenta a un reactor continuo tal como un reactor tipo depósito continuamente agitado (CSTR) o un reactor tubular. Se introduce una alimentación de óxido de alquileo en el reactor y el producto se retira continuamente.

En otra realización de la invención, se puede producir el AMNOP cargando un reactor con al menos un aceite o grasa natural, al menos uno de un enófilo o mezcla de enófilo/dienófilo, y al menos un catalizador de cianuro de doble metal. La mezcla se puede calentar de aproximadamente 150°C a aproximadamente 300°C, de aproximadamente 170°C a aproximadamente 200°C, o de aproximadamente 180°C a aproximadamente 230°C. Se puede aplicar vacío para reducir la presión en el reactor. A continuación, se puede introducir al menos un óxido de alquileo en el reactor un tiempo manteniendo una presión en el recipiente de reacción de aproximadamente 1×10^5 Pa a aproximadamente 10^6 Pa, preferiblemente de aproximadamente 2×10^5 Pa a aproximadamente 5×10^5 Pa. A continuación, la mezcla se mantiene a temperaturas de aproximadamente 90°C a aproximadamente 160°C, preferiblemente de aproximadamente 110°C a aproximadamente 130°C. En una realización, la mezcla se calienta hasta aproximadamente 120°C, y el recipiente de reacción se presuriza con óxido de alquileo hasta aproximadamente 3×10^5 Pa.

En las diversas realizaciones de la invención, la concentración del catalizador se puede seleccionar para polimerizar el óxido de alquileo a una velocidad deseada o en un período de tiempo deseado. Generalmente, una cantidad adecuada de catalizador es de aproximadamente 5 a aproximadamente 10000 partes en peso de complejo catalizador de cianuro metálico por partes por millón del producto. Para determinar la cantidad de complejo catalizador que se va a usar, se considera generalmente que el peso del producto es igual al peso combinado de óxido de alquileo y aceites modificados, más cualesquiera comonómeros que se puedan usar. Niveles de complejo catalizador más preferido varían de aproximadamente 10 a aproximadamente 10000, en especial de aproximadamente 25 a aproximadamente 1000. En una realización, la cantidad de catalizador es de aproximadamente 50 ppm.

En algunas realizaciones, un compuesto de DMC puede comprender un producto de reacción de una sal metálica soluble en agua y una sal de cianuro de metal soluble en agua. Una sal metálica soluble en agua puede tener la fórmula general $M(X)_n$ en la que M es un metal y X es un anión. M se puede seleccionar de Zn(II), Fe(II), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(V), V(IV), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II) y Cr(III). Puede ser

deseable en algunas realizaciones que M se seleccione de Zn(II), Fe(II), Co(II) y Ni(II). X puede ser un anión seleccionado de un haluro, un hidróxido, un sulfato, un carbonato, un cianuro y un oxilato, un tiocianato, un isocianato, un isotiocianato, un carboxilato y un nitrato. El valor de n puede variar de 1 a 3 y satisface el estado de valencia de M. Ejemplos de sales metálicas adecuadas pueden incluir, sin limitación, cloruro de cinc, bromuro de cinc, acetato de cinc, acetonilacetato de cinc, benzoato de cinc, nitrato de cinc, sulfato de hierro (II), bromuro de hierro (II), cloruro de cobalto (II), tiocianato de cobalto (II), formiato de níquel (II), nitrato de níquel (II) y similares, y mezclas de los mismos.

Una sal cianuro metálica soluble en agua puede tener la fórmula general $(Y)_aM'(CN)_b(A)_c$, en la que M' se puede seleccionar de Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV), V(V), y combinaciones de los mismos. Puede ser deseable en algunas realizaciones que M' se seleccione de Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III), Ni(II), y combinaciones de los mismos. En la fórmula, Y puede ser un ion de metal alcalino o un ion de metal alcalino térreo. A puede ser un ion seleccionado del grupo que consiste en haluro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, oxalato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato y nitrato. Tanto a como b son números enteros iguales a, o mayores que 1. Además, la suma de las cargas de a, b y c iguala la carga de M'. Ejemplos de sal cianuro de metal adecuada incluye, sin limitación, hexacianocobaltato(III) potásico, hexacianoferrato(II) potásico, hexacianoferrato(III) potásico, hexacianocobaltato(III) de calcio, hexacianocobaltato(III) de litio y similares.

Ejemplos de un compuesto de cianuro de doble metal pueden incluir, sin limitación, hexacianocobaltato(III) de cinc, hexacianoferrato(III) de cinc, hexacianoferrato(II) de níquel, y/o hexacianocobaltato(III) de cobalto. En algunas realizaciones, puede ser deseable usar hexacianocobaltato(III) de cinc.

Un catalizador de DMC sólido, de acuerdo con algunas realizaciones, puede incluir un agente complejante orgánico. En general, puede ser deseable (por ejemplo, necesario) que un agente complejante sea relativamente soluble en agua. Ejemplos de algunos agentes complejantes adecuados se preparan en la patente de Estados Unidos número 5.158.922. Se puede añadir un agente complejante durante la preparación y/o inmediatamente después de la precipitación del catalizador. Se puede usar una cantidad en exceso de agente complejante. Un agente complejante puede comprender un compuesto orgánico que contiene un heteroátomo soluble en agua que puede complejarse con un compuesto de cianuro de doble metal. Por ejemplo, agentes complejantes pueden incluir alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, amidas, ureas, nitrilos, sulfuros y mezclas de los mismos. Realizaciones ejemplo específicas de un agente complejante pueden incluir, sin limitación, un alcohol alifático soluble en agua seleccionado de etanol, alcohol isopropílico, alcohol n-butílico, alcohol isobutílico, alcohol sec-butílico y alcohol terc-butílico. En algunas realizaciones, puede ser deseable usar un agente complejante que comprende alcohol terc-butílico.

En algunas realizaciones, un catalizador de DMC sólido puede incluir de aproximadamente 5 a aproximadamente 80% en peso, basado en la cantidad de catalizador, de un poliéter. Por ejemplo, puede ser deseable incluir de aproximadamente 10 a aproximadamente 70% en peso del poliéter. Puede ser deseable incluir de aproximadamente 15 a aproximadamente 60% en peso del poliéter.

Un poliéter poliol, en algunas realizaciones, puede tener (por ejemplo, una media) de aproximadamente 1 a aproximadamente 8 funcionalidades hidroxilo. En algunas realizaciones, un poliéter poliol puede tener un peso molecular (por ejemplo, un peso molecular promedio en número) de aproximadamente 200 a aproximadamente 10000. En algunas realizaciones, un poliéter poliol puede prepararse polimerizando un epóxido en presencia de un iniciador que contiene hidrógeno activo y un catalizador básico, ácido u organometálico (por ejemplo, un catalizador de DMC). Ejemplos de un poliéter poliol pueden incluir, sin limitación, poli(propilenglicol)es, poli(etilenglicol)es, polioles de poli(oxipropileno) terminados en OE, polioles mixtos OE-OP, polímeros de óxido de butileno, copolímeros de óxido de butileno con óxido de etileno y/u óxido de propileno, éteres de politetrametilenglicoles, y similares. Ejemplos de un poliéter poliol pueden incluir, sin limitación, tripropilenglicol, trietilenglicol, tetrapropilenglicol, tetraetilenglicol, éter monometílico de dipropilenglicol, éter monometílico de tripropilenglicol, monoalquil y dialquil éteres de glicoles y poli(alquilenglicoles), y similares. En algunas realizaciones, se pueden usar poli(propilenglicol)es y poli(etilenglicol)es que tienen pesos moleculares promedio en número en el intervalo de aproximadamente 150 a aproximadamente 500. En un catalizador de cianuro de doble metal se puede usar un agente complejante orgánico y un poliéter, de acuerdo con algunas realizaciones.

En algunas realizaciones, un compuesto DMC puede tener la fórmula general I como catalizador:



en la que

M¹ es al menos un ion metálico seleccionado del grupo que consiste en Zn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Mo⁴⁺, Mo⁶⁺, Al³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Sr²⁺, W⁴⁺, W⁶⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Pd²⁺, Pt²⁺, V²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Cu²⁺, La³⁺, Ce³⁺, Ce⁴⁺, Eu³⁺, Ti³⁺, Ti⁴⁺, Ag⁺, Rh³⁺, Rh³⁺, Ru²⁺, Ru³⁺,

M² es al menos un ion metálico seleccionado del grupo que consiste en Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Rh³⁺, Ru²⁺, Ir³⁺,

A y X son cada uno, independientemente uno de otro, un anión seleccionado del grupo que consiste en un haluro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato, nitrato, nitroxilo, hidrogenosulfato, fosfato, dihidrogenofosfato, hidrogenofosfato e hidrogenocarbonato,

5 L es un ligando miscible en agua seleccionado del grupo que consiste en alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, poliéteres, ésteres, poliésteres, policarbonatos, ureas, amidas, aminas primarias, secundarias y terciarias, ligandos que tienen un nitrógeno de piridina, nitrilos, sulfuros, fosfuros, fosfitos, fosfanos, fosfonatos y fosfatos,

k es un número fraccionario o entero mayor o igual que cero, y

P es un aditivo orgánico,

a, b, c, d, g y n se seleccionan de modo que el compuesto (I) sea eléctricamente neutro, pudiendo c ser 0,

10 e es el número de moléculas de ligando y es un número fraccionario o entero mayor que 0 o es 0,

f y h son cada uno, independientemente uno de otro, un número fraccionario o entero mayor que 0 o 0.

Ejemplos de un aditivo orgánico P pueden incluir, sin limitación, poliéteres, poliésteres, policarbonatos, ésteres de sorbitán de polialquilenglicol, éteres glicidílicos de polialquilenglicol, poli(acrilamida-co-ácido acrílico), poli(ácido acrílico), poli(acrilamida-co-ácido maleico), poli(acrilonitrilo), poli(acrilatos de alquilo), poli(metacrilatos de alquilo), polivinil metil éter, polivinil etil éter, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli-N-vinilpirrolidona, poli(N-vinilpirrolidona-co-ácido acrílico), polivinil metil cetona, poli(4-vinilfenol), poli(ácido acrílico-co-estireno), polímeros de oxazolona, polialquileniminas, copolímeros de ácido maleico y anhídrido maleico, hidroxietilcelulosa, poliacetatos, compuestos con superficie iónica y con interfase activas, ácidos biliares o sus sales, ésteres o amidas, ésteres carboxílicos de alcoholes polihidroxilados y glicósidos. Ejemplos de algunos catalizadores de DMC y su preparación se pueden encontrar en las patentes de Estados Unidos números 3.427.334; 3.941.849; 4.477.589; 5.158.922; 5.470.813; 5.482.908; y 7.348.460.

El poliol de aceite natural modificado alcoxilado resultante (AMNOP) contiene una o más cadenas de grupos oxialquilenos que están unidas a los aceites naturales modificados a través de un heteroátomo. El heteroátomo es preferiblemente oxígeno y la unión es lo más preferiblemente una unión éter.

25 El AMNOP se prepara típicamente con buen rendimiento con solamente pequeñas cantidades de subproductos no deseados. En algunos casos, el AMNOP puede contener una fracción de elevado peso molecular que tiene un peso molecular promedio ponderal de 1,5X o más del producto deseado. Típicamente, cuando está presente esta fracción, constituye aproximadamente 20% o menos, más típicamente menos de aproximadamente 10% del peso total del AMNOP.

30 Aparte de la fracción de peso molecular elevada, las realizaciones de la invención permiten la alcoxilación de una amplia gama de aceites modificados con la formación de pocos subproductos. Subproductos aparte de los materiales de partida sin reaccionar y la fracción de peso molecular elevado constituyen de forma típica menos de aproximadamente 10% en peso de AMNOP, de forma más típica menos de aproximadamente 5% en peso, e incluso de forma más típica menos de aproximadamente 2% en peso.

35 El AMNOP se caracteriza en general por tener una buena polidispersidad, típicamente menor que aproximadamente 3,0, más típicamente menor que aproximadamente 1,6 y preferiblemente menor que aproximadamente 1,2, como productos brutos antes de la purificación para retirar especies de alto peso molecular.

40 De forma sorprendente, se ha encontrado que los grupos éster del aceite natural permanecen intactos cuando el aceite natural se transforma en el poliol de aceite natural modificado alcoxilado (AMNOP). Puesto que los grupos éster del aceite natural permanecen intactos, se puede obtener un poliol de alta funcionalidad. La alta funcionalidad hace que el AMNOP sea adecuado para su uso en espumas de poliuretano flexibles y rígidas. De forma típica, se han usado polioles a base de aceite natural en la mayoría de espumas flexibles y solo con un uso limitado en espumas rígidas. Sin embargo, debido a que el AMNOP de las realizaciones de la presente invención tiene una alta funcionalidad, y así tiene una elevadas propiedades de reticulación, el AMNOP se puede usar en espumas flexibles de alta elasticidad y en espumas flexibles, así como en espumas flexibles convencionales. Dependiendo de si el material de partida natural es un ácido graso, éster metílico de ácido graso, o grasa, la funcionalidad del AMNOP puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 12. Están incluidos en el presente documento y se describe en el presente documento todos los valores individuales y subintervalos de 1 a 12; por ejemplo, la funcionalidad puede variar desde un límite inferior de 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9 o 10 hasta un límite superior de 2, 3, 4, 5, 7, 9, 10 o 12. Por ejemplo, el AMNOP puede tener una funcionalidad en el intervalo de 2 a 8; o, alternativamente, el AMNOP puede tener una funcionalidad en el intervalo de 4 a 8; o, alternativamente, el AMNOP puede tener una funcionalidad en el intervalo de 6 a 8; o, alternativamente, el AMNOP puede tener una funcionalidad en el intervalo de 2 a 6, o, alternativamente, el AMNOP puede tener una funcionalidad en el intervalo de 4 a 6; o, alternativamente, el AMNOP puede tener una funcionalidad en el intervalo de 2 a 4. A mayor número de dobles enlaces presentes en la cadena grasa del material de partida, mayor será la funcionalidad del AMNOP. Durante la reacción de aceites naturales con el enófilo, que se lleva a cabo de forma típica a altas temperaturas (200-230°C) tiene lugar el "efecto de dar

consistencia" (reticulación térmica o por radicales de dobles enlaces). Esto aumenta la funcionalidad y el peso molecular del AMNOP y también da lugar a una polidispersidad más amplia.

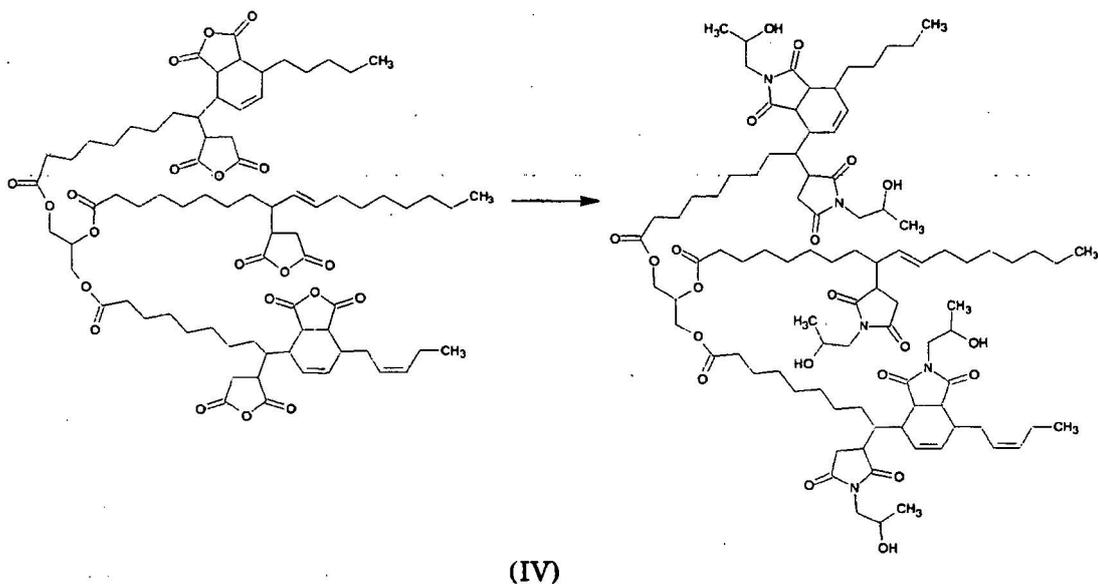
5 La funcionalidad del AMNOP también se puede ajustar, bien cambiando la proporción del enófilo a aceite vegetal, usando yodo u otro catalizador de isomerización de doble enlace, o usando diferentes enófilos. Por ejemplo, el ácido
 10 acrílico puede aportar un grupo carboxílico por doble enlace de aceite vegetal, mientras que el anhídrido maleico o el ácido maleico pueden aportar 2 grupos carboxílicos. También es posible combinar los diferentes enófilos en diversas proporciones para formar AMNOP con diferentes funcionalidades. Además, la funcionalidad del AMNOP también se puede ajustar usando agentes de apertura de anillo tales como cuando se usa anhídrido maleico. Por ejemplo,
 15 usando un diol, tal como agua, 1,2-propanodiol o aminoalcoholes secundarios, tales como 2-hidroxiopropil-N-metilamina, es posible obtener dos grupos reactivos por anillo abierto. Combinando monoalcohol y diol es posible diseñar una funcionalidad adecuada de los polioles. El uso de 1,2,3-butanotriol o bis-(2-hidroxiopropil)-amina permite introducir tres funciones por resto anhídrido. Las alquilaminas primarias, tales como 1-amino-2-propanol, aportan 1 función por resto anhídrido debido a la facilidad de degradación de los grupos ácido carboxílico/monoalquilamida adyacentes. Sin embargo, cuando se usan aminoalcoholes, se deberá tener cuidado en evitar el sobrecalentamiento local puesto que la reacción puede aumentar la viscosidad de la mezcla y ser altamente exotérmica. Además, puede producirse formación de sal con grupos ácido carboxílico, lo cual puede dar lugar a separación de aceite.

Con el uso de glicerina, se pueden introducir tres funciones por resto anhídrido. Usando un tetraol, tal como pentaeritritol, se pueden introducir cuatro grupos reactivos por resto anhídrido. Sin embargo, en tales casos se puede producir material altamente reticulado (gel).

20 El AMNOP de las diversas realizaciones puede tener una cantidad baja o media de colas de alto peso molecular. Altos contenidos en colas de alto peso molecular hace que la distribución de peso molecular de un poliol sea más amplia, lo cual puede dar lugar a una viscosidad inaceptablemente alta. La fracción de peso molecular alto puede ser el resultado de la reticulación de dobles enlaces durante la reacción del aceite natural con enófilo/dienófilo. Los procedimientos de las diversas realizaciones descritas en el presente documento mejoran la distribución de peso
 25 molecular equivalente en el AMNOP. De forma típica, para polioles de aceites naturales, que tienen una elevada cantidad de ramificaciones no funcionales, "adquirir consistencia" posibilita la homogeneización de pesos moleculares equivalentes debido a la distribución de funcionalidad inicialmente no homogénea y así mejorar el control del comportamiento cristalino debido a las grandes ramificaciones no funcionales. Por ejemplo, AMNOP a base de soja pueden contener aproximadamente 15% de cadenas de ácidos grasos saturados.

30 Sin embargo, el tener pesos moleculares equivalentes demasiado altos puede dar lugar a una reducción de las propiedades de la espuma. Por ejemplo, fracciones de peso molecular alto de polioles de polipropileno pueden competir con tensioactivos y pueden causar que la espuma colapse. La fracción de alto peso molecular del AMNOP puede originarse no solo a partir del "efecto de consistencia", sino también de la esterificación de ácido y/o apertura del anillo de un anhídrido con extremos de cadena poliol. Tales procedimientos pueden aumentar el peso molecular
 35 equivalente y alterar las propiedades del poliol, lo cual puede contribuir a reducir las propiedades de la espuma y puede dar lugar a que la espuma colapse.

Volviendo a la Figura 1, el aceite natural modificado (MNO) puede hacerse reaccionar opcionalmente con amina primaria para formar un Poliol de Aceite Natural de Succinimida (SNOP, del inglés Succinimide Natural Oil Polyol). La amina primaria puede ser una monoamina, tal como anilina, o un aminoalcohol, incluyendo alcanolamina primaria, alcohol aminobencílico o aminofenol. Ejemplos adecuados incluyen 2-hidroxiopropilamina, etanolamina, metanolamina, alcohol 4-aminobencílico o 4-aminofenol. El Esquema (IV) es una realización no limitante de un oleato de metilo monomaleinizado que ha reaccionado con 2-hidroxiopropilamina:



La reacción ejemplificada en el Esquema (IV) se puede llevar a cabo a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas, tales como de aproximadamente 50°C a aproximadamente 250°C. El tiempo de reacción puede ser de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 14 horas.

- 5 El SNOP se puede hacer reaccionar con un isocianato para formar un producto que contiene succinimida-poliuretano.

De forma alternativa, el MNO maleinizado se puede hacer reaccionar directamente con un isocianato para formar un producto que contiene succinimida.

- 10 Además, como se aprecia en la Figura 1, el RONO se puede hacer reaccionar directamente con un isocianato para formar un producto que contiene poliamida o poliamida-poliuretano.

- 15 El MNO, AMNOP, SNOP y RONO se pueden usar en una mezcla de polioles, o hacerse reaccionar en forma pura. La mezcla de polioles puede incluir una mezcla de MNO, AMNOP, SNOP y/o RONO. Además, la mezcla de polioles puede incluir al menos un poliol convencional basado en petróleo. El al menos un poliol convencional basado en petróleo incluye materiales que tienen al menos un grupo que contiene un átomo de hidrógeno activo capaz de experimentar reacción con un isocianato, y que no tiene partes del material procedentes de un aceite vegetal o animal. Los polioles convencionales basados en petróleo son bien conocidos en la técnica e incluyen los descritos en el presente documento y cualquier otro poliol disponible comercialmente. También se pueden usar las mezclas de uno o más polioles y/o uno o más polioles para generar los productos de poliuretano de acuerdo con las realizaciones de la presente invención.

- 20 Los polioles representativos incluyen: poliéter-polioles, poliéster-polioles, resinas de acetal con grupos terminales polihidroxilo, aminas y poliaminas con grupos terminales hidroxilo. Polioles alternativos que se pueden usar incluyen polioles basados en polialquilen carbonato y polioles basados en polifosfato. Se prefieren los polioles preparados añadiendo óxido de alquileo, tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o una combinación de los mismos, con un iniciador que tenga de 2 a 8, preferentemente de 2 a 6 átomos de hidrógeno activos. La catálisis para la presente polimerización puede ser bien aniónica o catiónica, con catalizadores tales como KOH, CsOH, trifluoruro de boro, o un catalizador de complejo de cianuro doble (DMC) tal como hexacianocobaltato de cinc o un compuesto de fosfazenio cuaternario. Los iniciadores apropiados para los polioles basados en aceites naturales también resultan apropiados para al menos un poliol convencional basado en petróleo.

- 30 El al menos un poliol convencional basado en petróleo puede, por ejemplo, ser homopolímeros de poli(óxido de propileno), copolímeros al azar de óxido de propileno y óxido de etileno en los cuales 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 terminación de óxido de etileno y copolímeros al azar de óxido de propileno y óxido de etileno con terminación de óxido de etileno de óxido de etileno. Para las aplicaciones de espuma de material esponjado en placas, preferentemente dichos poliéteres contienen 2-5, especialmente 2-4, y preferentemente 2-3, grupos hidroxilo principalmente secundarios por molécula y tienen un peso equivalente por grupo hidroxilo de aproximadamente 400 a aproximadamente 3000, especialmente de aproximadamente 800 a aproximadamente 1750. Para el material esponjado en placas de alta elasticidad y las aplicaciones de espuma moldeada, preferentemente dichos poliéteres contienen 2-6, especialmente 2-4 de grupos hidroxilo principalmente primarios por molécula y tienen un peso equivalente por grupo hidroxilo de aproximadamente 1000 a aproximadamente 3000, especialmente de

- aproximadamente 1200 a aproximadamente 2000. Cuando se usan mezclas de polioles, la funcionalidad media nominal (número de grupos hidroxilo por molécula) estará preferentemente dentro de los intervalos especificados anteriormente. Para las espumas viscoelásticas, se usan polioles de cadena corta con índices de hidroxilo por encima de 150. Para la producción de espumas semirrígidas, es preferible el uso de un polioliol trifuncional con un índice de hidroxilo de 30 a 80.
- 5 Los poliéster polioles pueden contener baja insaturación terminal (por ejemplo, menos de 0,002 meq/g o menos de 0,01 meq/g), tal como los preparados usando un catalizador de DMC. Típicamente, los poliéster polioles contienen aproximadamente 2 grupos hidroxilo por molécula y tienen un peso equivalente por grupo hidroxilo de aproximadamente 400-1500.
- 10 Los polioles convencionales basados en petróleo pueden ser un polioliol polimérico. En un polioliol polimérico, las partículas de polímero están dispersadas en el polioliol convencional basado en petróleo. Tales partículas son ampliamente conocidas en la técnica e incluyen partículas de estireno-acrilonitrilo (SAN), acrilonitrilo (ACN), poliestireno (PS), metacrilonitrilo (MAN), poliurea (PHD) o metacrilato de metilo (MMA). En una realización, las partículas de polímero son partículas de SAN.
- 15 Los polioles convencionales basados en petróleo pueden constituir hasta aproximadamente un 10% en peso, 20% en peso, 30% en peso, 40% en peso, 50% en peso, 60% en peso, 70% en peso, o 80% en peso de la mezcla de polioliol. Los polioles convencionales basados en petróleo pueden constituir al menos aproximadamente 1% en peso, 5% en peso, 10% en peso, 20% en peso, 30% en peso, o 50% en peso de la formulación de polioliol.
- 20 Además de los polioles descritos antes, la mezcla de polioliol puede incluir también otros ingredientes tales como catalizadores, tensioactivos de silicona, conservantes y antioxidantes.
- La mezcla de polioliol se puede usar en la producción de productos de poliuretano, tales como espumas de poliuretano, elastómeros, espumas microcelulares, adhesivos, revestimientos, etc. Por ejemplo, la mezcla de polioliol se puede usar en una formulación para la producción de espuma de poliuretano flexible o rígida. Para la producción de una espuma de poliuretano, la mezcla de polioliol se puede combinar con ingredientes adicionales tales como catalizadores, agentes de reticulación, emulsionantes, tensioactivos de silicona, conservantes, retardadores de llama, colorantes, antioxidantes, agentes reforzantes, cargas, incluyendo espuma de poliuretano reciclada en forma de polvo.
- 25 Se puede usar cualquier catalizador de uretano apropiado, incluyendo compuestos de amina terciaria, aminas con grupos reactivos de isocianato y compuestos organometálicos. Los compuestos de amina terciaria a modo de ejemplo incluyen: trietilendiamina, N-metilmorfolina, N,N-dimetilciclohexilamina, pentametildietilendiamina, tetrametiletildiamina, bis (dimetil aminoetil) éter, 1-metil-4-dimetilaminoetilpiperazina, 3-metoxi-N-dimetilpropilamina, N-etilmorfolina, dimetiletanolamina, N-cocomorfolina, N,N-dimetil-N',N'-dimetil isopropilpropilendiamina, N,N-dietil-3-dietilaminopropilamina y dimetilbencilamina. Los catalizadores organometálicos ejemplo incluyen catalizadores organomercurícos, organoplúmbicos, organoférricos y organoestánnicos, siendo preferidos entre éstos los catalizadores organoestánnicos. Los catalizadores de estaño apropiados incluyen cloruro estannoso, sales de estaño de ácidos carboxílicos tales como di-laurato de dibutilestaño. También se puede emplear de manera opcional un catalizador para la trimerización de isocianatos, que dan lugar a isocianurato, en la presente memoria. La cantidad de catalizadores de amina puede variar de 0 a aproximadamente 5 por ciento en la formulación o se pueden usar catalizadores organometálicos de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 1 por ciento en la formulación.
- 30 Además de los polioles descritos antes, pueden proporcionarse uno o más agentes de reticulación. Este es particularmente el caso en el que se preparan materiales esponjados en placas de alta elasticidad o espumas moldeadas. Si se usan, cantidades adecuadas de agentes de reticulación varían de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 parte en peso, en especial, de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 0,5 partes en peso por 100 partes en peso de polioles.
- 35 Los agentes de reticulación pueden tener tres o más grupos reactivos con isocianato por molécula y un peso equivalente por grupo reactivo con isocianato menor que 400. Los agentes de reticulación pueden incluir preferiblemente de 3-8, en especial, de 3-4 grupos hidroxilo, amina primaria o amina secundaria y tienen un peso equivalente que varía de 30 a aproximadamente 200, en especial de 50-125. Ejemplos de agentes de reticulación adecuados incluyen dietanolamina, monoetanolamina, trietanolamina, mono, di o tri(isopropanol)amina, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol y sorbitol.
- 40 También es posible usar uno o más extendedores de cadena en la formulación de espuma. El extendedor de cadena puede tener dos grupos reactivos con isocianato por molécula y un peso equivalente por grupo reactivo con isocianato menor que 400, en especial de 31-125. Los grupos reactivos con los grupos isocianato son preferiblemente grupos hidroxilo, amina primaria alifática o aromática o amina secundaria alifática o aromática. Ejemplos representativos de extendedores de cadena incluyen aminas, etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, etilendiamina, fenilendiamina, bis(3-cloro-4-aminofenil)metano y 2,4-diamino-3,5-dietiltolueno. Si se usan, los extendedores de cadena están presentes de forma típica en una cantidad de
- 45
- 50
- 55

aproximadamente 1 a aproximadamente 50, en especial de aproximadamente 3 a aproximadamente 25 partes en peso por 100 partes en peso de polioli de alto peso equivalente.

5 También se puede incluir un poliéter polioli en las formulaciones, es decir, como parte del al menos un polioli convencional basado en petróleo, para promover la formación de una espuma de poliuretano de celda abierta o reblandecida. Tales agentes de apertura de celda tienen por lo general una funcionalidad de 2 a 12, preferiblemente 3 a 8, y un peso molecular de al menos 5000 hasta aproximadamente 100000. Tales poliéter polioles contienen al menos 50 por ciento en peso de unidades de oxietileno, y suficientes unidades de oxipropileno para hacerlos compatibles con los componentes. Los agentes de apertura de celda, cuando se usan, están presentes por lo general en una cantidad de 0,2 a 5, preferiblemente de 0,2 a 3 partes en peso del polioli total. Ejemplos de agentes de apertura de celda disponibles de forma comercial son VORANOL Polyol CP 1421 y VORANOL Polyol 4053; VORANOL es una Marca Registrada de The Dow Chemical Company.

Las formulaciones pueden hacerse reaccionar con al menos un isocianato, para formar una espuma de poliuretano flexible. Isocianatos que se pueden usar en la presente invención incluyen isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos y aromáticos.

15 Ejemplos de isocianatos aromáticos adecuados incluyen los isómeros 4,4', 2,4' y 2,2' de diisocianato de difenilmetano (MDI, por sus siglas en inglés), mezclas de los mismos y mezclas de MDI poliméricas y monoméricas, 2,4- y 2,6-diisocianatos de tolueno (TDI, por sus siglas en inglés), diisocianato de m- y p-fenileno, 2,4-diisocianato de clorofenileno, 4,4'-diisocianato de difenileno, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenilo, 4,4'-diisocianato de 3-metildifenilmetano y diisocianato de difenil éter y 2,4,6-triisocianatotolueno y 2,4,4'-triisocianatodifenil éter.

20 Se pueden usar mezclas de isocianatos tales como las mezclas comercialmente disponibles de los isómeros 2,4- y 2,6 de diisocianatos de tolueno. También se puede usar un poliisocianato bruto en la práctica de esta invención, tal como diisocianato de tolueno bruto, obtenido por la fosgenación de una mezcla de toluenodiamina o el diisocianato de difenilmetano bruto, obtenido por la fosgenación de metilenodifenilamina bruta. También se pueden usar mezclas de TDI/MDI.

25 Ejemplos de poliisocianatos alifáticos incluyen diisocianato de etileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de 4,4'-dicrohexilmetano, 1,3-bis-(isocianatometil)ciclohexano, 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, análogos saturados de los isocianatos aromáticos anteriormente mencionados y sus mezclas.

30 El al menos un isocianato se añade a la mezcla hasta un índice de isocianato de aproximadamente 30 a aproximadamente 150, preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 120, más preferiblemente de aproximadamente 60 a aproximadamente 110. El índice de isocianato es la proporción de grupos isocianato con respecto a los átomos de hidrógeno que reaccionan con isocianato presentes en una formulación, expresado como porcentaje. De este modo, el índice de isocianato expresa el porcentaje de isocianato realmente usado en la formulación con respecto a la cantidad de isocianato teóricamente requerida para hacer reaccionar la cantidad de hidrógeno reactivo con isocianato usada en la formulación.

Para la producción de espumas flexibles, los poliisocianatos pueden ser tolueno-2,4- y 2,6-diisocianatos o MDI o combinaciones de TDI/MDI o prepolímeros preparados a partir de los mismos.

35 En la formulación de poliuretano también se puede usar prepolímero terminado en isocianato. Tales prepolímeros se obtienen por la reacción de un exceso de polioli. El polioli puede ser el polioli basado en petróleo convencional o MNO, AMNOP, SNOP y RONO, y/o una combinación de los polioles.

El procesamiento para producir productos de poliuretano se conoce bien en la técnica. En general, se pueden mezclar juntos componentes de la mezcla de reacción de formación de poliuretano de cualquier manera oportuna, por ejemplo usando cualquier equipo de mezcla descrito en la técnica anterior para el propósito, tal como se describe en "Polyurethane Handbook", de G. Oertel, Hanser editores.

45 En general, se prepara la espuma de poliuretano mezclando el poliisocianato y la composición de polioli en presencia del agente de expansión, tensioactivos, catalizadores y otros ingredientes opcionales que se deseen, bajo condiciones tales que el poliisocianato y la mezcla de polioli reaccionen formando un poliuretano y/o un polímero de poliurea mientras que el agente de expansión genera un gas que expande la mezcla de reacción. La espuma se puede formar por el procedimiento denominado de prepolímero, en el que se hace reaccionar en primer lugar un exceso estequiométrico del poliisocianato con el polioli(es) de alto peso equivalente para formar un prepolímero, que, en una segunda etapa reacciona con un extendedor de cadena y/o agua para formar la espuma deseada. También son adecuados procedimientos de formación de espuma. Se pueden preferir los procedimientos denominados de una sola inyección. En uno de estos métodos de una sola inyección, se mezclan el poliisocianato y todos los reactivos con el poliisocianato y se deja que reaccionen. Tres métodos de una sola inyección ampliamente usados y adecuados para uso en esta invención incluyen procesos para espuma en placas, procesos para espuma en placas de alta elasticidad y métodos para espumas moldeadas.

5 Se prepara convenientemente espuma en placas mezclando los ingredientes de la espuma y dispensándolos a un cuba u otra región donde la mezcla reacciona, se hincha libremente contra la atmósfera (a veces bajo una película u otra cubierta flexible) y se cura. En la producción de espuma en placas a escala comercial, los ingredientes de la espuma (o diversas mezclas de estos) se bombean independientemente a una cabeza de mezclado donde se mezclan y se dispensan a un transportador recubierto con papel o plástico. En el transportador la espuma se forma y se cura formando una masa de espuma. De forma típica, las espumas resultantes presentan una densidad de aproximadamente 10 kg/m^3 a 100 kg/m^3 , especialmente de aproximadamente 15 kg/m^3 a 90 kg/m^3 , preferentemente de aproximadamente 17 kg/m^3 a 80 kg/m^3 .

10 Una formulación de espuma en placas preferida contiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 6, preferiblemente de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 5 partes en peso de agua por 100 partes en peso de polioliol de alto peso equivalente a presión atmosférica. A presión reducida estos niveles se reducen.

15 La espuma de material esponjado en placas de elevada elasticidad (material esponjado en placas HR) se prepara con métodos similares a los usados para preparar la espuma convencional de material esponjado en placas pero usando polioliol de peso equivalente más elevado. Las espumas de material esponjado en placas de HR se caracterizan por exhibir una puntuación de rebote de bola de 45% o más, según la norma ASTM 3574.03. Los niveles de agua tienden a ser de aproximadamente 2 a aproximadamente 6, especialmente de aproximadamente 3 a aproximadamente 5 partes por cada 100 partes (equivalente elevado) en peso de los polioliol. Las espumas viscoelásticas son aquellas con una Tg (temperatura de transición vítrea) próxima a la temperatura ambiente. Estas tienen un valor muy bajo de elasticidad.

20 En la producción de espumas de poliuretano rígidas, el agente de expansión incluye agua, y mezclas de agua con un compuesto hidrocarbonado o un compuesto hidrocarbonado alifático total o parcialmente halogenado. La cantidad de agua puede estar en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 15 partes en peso, preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 partes en peso, basado en 100 partes del polioliol. La cantidad de compuesto hidrocarbonado, de hidrocloreofluorocarbono, o de hidrofloreofluorocarbono a combinar con el agua se selecciona adecuadamente dependiendo de la densidad deseada de la espuma, y puede ser menor que aproximadamente 40 partes en peso, preferiblemente menor que aproximadamente 30 partes en peso basadas en 100 partes en peso del polioliol. Cuando está presente agua como agente de expansión adicional, este puede estar presente en una cantidad de aproximadamente 0,5 a 10, preferiblemente de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 6, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 4, y preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 partes en peso de la composición total de polioliol.

35 La espuma moldeada se puede preparar de acuerdo con la invención transfiriendo los reactantes (composición de polioliol que incluye copoliéster, poliisocianato, agente de expansión y tensioactivo) a un molde cerrado en el que tiene lugar la reacción de formación de espuma para producir la espuma conformada. Se puede usar el proceso denominado "de moldeo en frío", en el que el molde no se precalienta significativamente por encima de la temperatura ambiente, o el proceso de "moldeo en caliente", en el que el molde se calienta para producir el curado. Para producir espuma moldeada de alta elasticidad se prefieren los procesos de moldeo en frío. Las densidades de las espumas moldeadas generalmente varían entre 30 y 80 kg/m^3 .

Ejemplos

40 Se proporcionan los siguientes ejemplos para ilustrar las realizaciones de la invención, pero no se pretende que limiten su alcance. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso.

Se usaron los siguientes materiales:

Anhídrido maleico >99% de pureza, disponible de Aldrich.

Aceite de soja Disponible de Aldrich.

Aceite de girasol alto oleico Disponible de Aldrich. La muestra usada en este trabajo tenía la siguiente composición: restos de ácido linoléico 4,1%mol, restos de ácido linoleico 24,4%mol, restos de ácido oleico 62,8%mol, restos de ácido esteárico 2,7%mol, restos de ácido palmítico 5,3%mol, restos de ácidos saturados C22 0,4%mol, restos de ácidos saturados C20 0,3 %mol.

Oleato de metilo 99% de pureza, disponible de Aldrich.

Catalizador de DMC Un cianuro de doble metal que se puede preparar usando los siguientes materiales:

Solución A: ZnCl_2 114 g (0,836 moles) y H_2O 114 g (6,33 moles)

ES 2 436 789 T3

Solución B: $K_3Co(CN)_6$ 11,1 g (0,033 moles), H_2O 453 g (25,17 moles) y terc-butanol 58,5 g (0,789 moles, densidad 0,786 g/ml), agitado 30 minutos a 30°C.

Solución C: 153 g de terc-butanol (2,06 moles) y 84 g de H_2O (4,67 moles)

Solución D: 214,5 g de terc-butanol (2,89 moles) y 1,5 g de H_2O (0,083 moles)

Se añade solución B a un matraz redondo de tres bocas equipado con un agitador mecánico. Se sumerge el matraz en un baño de temperatura constante. Se añade Solución A a la Solución B durante un período de 25 minutos (caudal de 5 ml/min) usando un embudo de adición graduado para permitir el control del caudal. Se mantiene la temperatura de la mezcla a $30 \pm 4^\circ C$. La velocidad de agitación mínima es de 200 - 300 RPM. Después de completarse la adición de Solución A, la mezcla se agita durante 30 minutos a $30 \pm 4^\circ C$. Se separa el precipitado blanco de la mezcla usando una centrifuga con un diámetro de 15 - 20 cm. La mezcla se centrifuga durante 30 minutos a 8000 RPM. Después de decantar el sobrenadante, se dispersa la torta de la centrifuga en Solución C usando el mismo equipo durante 30 minutos, manteniendo una velocidad de agitación de 200 - 300 RPM. Después de lavar, la mezcla se centrifuga como antes durante 30 minutos a 8000 - 10000 RPM. Después de decantar el sobrenadante, se dispersa la torta de la centrifuga en Solución D usando el mismo equipo durante 30 minutos, manteniendo una velocidad de agitación de 200 - 300 RPM. Después de lavar, la mezcla se centrifuga como antes durante 30 minutos a 8000 - 10000 RPM. Después de centrifugar, la torta de la centrifuga se seca durante 16 horas a aproximadamente 2 - 3 kPa a $50^\circ C$ en un horno de vacío. El catalizador se muele en un mortero para eliminar los aglomerados.

| | |
|---------------------------|--|
| IRGANOX 1010 | Tetraquis[metileno(3,5-di-t-butil-4-hidroxihidro-cinnamato)]metano. Un antioxidante disponible de Ciba Specialty Chemicals. |
| IRGAFOS 168 | Tris(2,4-diterc-butilfenil)fosfato. Un antioxidante disponible de Ciba Specialty Chemicals. |
| MPG | Monopropilenglicol (1,2-propanodiol). 99% de pureza, disponible de The Dow Chemical Company. |
| VORANOL* CP 755 | Un poliéter triol propoxilado con glicerina con un peso molecular promedio de 700 disponible de The Dow Chemical Company. |
| VORANOL* RN 482 | Un poliéter polioliol de oxipropileno iniciado con sorbitol, índice de hidroxilo 482, disponible de The Dow Chemical Company. |
| VORANOL* CP1055 | Un poliéter polioliol de oxipropileno iniciado con glicerina con un peso molecular de aproximadamente 1000, disponible de The Dow Chemical Company. |
| VORANOL* CP1421 | Un polioxipropileno-oxietileno triol de peso molecular 5000 (75% en peso de oxietileno), disponible de The Dow Chemical Company. |
| VORANOL* CP 6001 | Un poliéter polioliol de oxipropileno/oxietileno iniciado con glicerina, con peso equivalente de hidroxilo 2000, disponible de The Dow Chemical Company. |
| VORANOL* RA 640 | Un poliéter polioliol iniciado con etilendiamina con un índice de hidroxilo de 640 disponible de The Dow Chemical Company. |
| Óxido de propileno | 99,9% de pureza, disponible de The Dow Chemical Company. |
| 2-Hidroxipropilamina | $\geq 98\%$ de pureza, disponible de Aldrich. |
| Bis(2-hidroxipropil)amina | $\geq 98\%$ de pureza, disponible de Aldrich. |
| VORANATE* M 229 | Un PMDI (MDI polimérico) disponible de The Dow Chemical Company. |

ES 2 436 789 T3

| | |
|----------------------|--|
| VORANATE T-80 | Una composición de diisocianato de tolueno (diisocianato de 2,4-tolueno de 80% y diisocianato de 2,6-tolueno de 20% en peso) disponible en The Dow Chemical Company. |
| DEOA | Dietanolamina 99%, disponible de Aldrich. |
| DABCO TMR-30 | Un catalizador de trimerización disponible de Air Products and Chemicals, Inc. |
| DABCO 33 LV | Una disolución de trietilendiamina de 33% en peso en propilenglicol disponible de Air Products and Chemicals Inc. |
| NIAX A-1 | Bis(2-dimetil aminoetil)éter al 70% y dipropilenglicol al 30%, disponible de Momentive Performance Materials. |
| NIAX Silicone L-6988 | Un copolímero de organosilicona disponible de Momentive Performance Materials |
| PMDETA | Pentametildietilentríamina disponible de Air Products y Chemicals, Inc con la denominación comercial Polycat 5. |
| BDMA | N,N,N-Bencil dimetil amina, ≥99% de pureza, disponible de Aldrich |
| Ciclopentano | 99%, puro disponible de Haltermann. |
| KOSMOS 29 | Un catalizador de octoato estannoso disponible en Evonik Industries. |
| CURITHANE* 206 | Un catalizador de uretano disponible de The Dow Chemical Company. |
| SPECFLEX* NE 134 | Un prepolímero basado en MDI disponible de The Dow Chemical Company. |
| TEGOSTAB B 8474 | Un tensioactivo a base de silicona disponible de Evonik Industries. |
| TEGOSTAB B 87151LF | Un tensioactivo a base de silicona disponible de Evonik Industries. |
| TEGOSTAB BF-2370 | Un copolímero de bloque de polisiloxano polioxialquileo para placas de poliuretano flexibles y espumas moldeadas disponible de Evonik Industries. |

*CURITHANE, VORANOL, VORANATE y SPECFLEX son marcas comerciales de The Dow Chemical Company.

Las muestras se ensayaron de acuerdo con los procedimientos siguientes:

| | |
|-----------------------------------|--|
| Índice de hidroxilo | Medido como mg/g de hidróxido potásico de acuerdo con la norma ASTM D4274 D. |
| Agua % en peso | Medido de acuerdo con la norma ASTM E203. |
| Viscosidad a 25°C y 40°C | Medida de acuerdo con la norma ASTM D445 y Cono Place: ISO 3219. |
| Insaturación total | Medida como meq/g de acuerdo con la norma ASTM D4671. |
| Índice de ácido | Medido como mg/g de hidróxido potásico de acuerdo y, determinado por valoración potenciométrica de una solución metanólica de la muestra con solución patrón de hidróxido potásico metanólico (0,01 N: certificado, disponible de Fisher Scientific) |
| pH (1 H ₂ O + 10 MeOH) | pH aparente, medido usando un pH metro convencional después de la adición de 10 g de muestra a 60 ml de una solución neutralizada de agua-metanol (1 + 10 de agua + metanol en peso). |
| Distribución de peso | La Distribución de Peso Molecular (MWD) de las muestras se determina por medio de |

molecular cromatografía de exclusión a temperatura ambiente (GPC). El sistema de GPC se calibra frente a una mezcla de poliol patrón de VORANOL* CP6001 + VORANOL CP4100 +

VORANOL CP2000 + VORANOL CP1000 (polioles de polipropileno basados en triol glicerina que tienen Mn=6000, 4100, 2000 y 1000 Da) y/o una mezcla de patrones de poliestireno precisos. El cálculo se basa en el procedimiento del patrón preciso.

Los pesos moleculares calculados son solo una indicación de los pesos moleculares reales debido a que solo puede llevarse a cabo una determinación de la exactitud si el sistema GPC se calibra con patrones certificados del mismo tipo como muestra. Valores típicos para la precisión relativa de los promedios de peso molecular calculados son Mn \pm 8,8% y Mw \pm 5,7% a un nivel de confianza del 95%.

Se disuelven aproximadamente 35 g de muestra en 25 ml de THF (min. 2 horas). Se inyectan 100 μ l de la solución diluida en un sistema de detección de triple GPC con 3 columnas Polymer Laboratories PLgel MIXED-B, de 300 x 7,5 mm a un caudal de 1 ml/min y con una temperatura de horno de 35°C.

Ejemplo 1

Modificación de aceite de soja con anhídrido maleico, relación molar 1:4.

5 Se colocan aceite de soja (549 g) y anhídrido maleico (250 g) en un reactor de vidrio Pyrex de pared gruesa de 1 litro, y se purga con gas nitrógeno a través de la mezcla de reacción, para eliminar el oxígeno del sistema. Se añade tolueno (2 g, 0,25% en peso) para suprimir la sublimación del anhídrido maleico y se eleva la temperatura hasta 180°C con agitación y llenado con nitrógeno. La mezcla de reacción se mantiene a esta temperatura durante 1 hora, luego a 200°C durante 5 horas. De acuerdo con la RMN de 1H, aproximadamente 1% del anhídrido maleico queda sin reaccionar en el producto. El aceite de soja maleinizado resultante es un aceite marrón altamente viscoso.

10 El intermedio tiene las siguientes propiedades: GPC: Mn=1079 g/mol, Mw=1844 g/mol, Mw/Mn=1,71 (patrón de poliestireno).

Apertura de anillo de funciones anhídrido con MPG

15 Se añade MPG (36 g) al aceite de soja maleinizado (150 g, preparado como se describe en el Ejemplo 1), a 70°C bajo relleno de N₂ en un frasco de vidrio de 1 litro. La mezcla de reacción se mantiene en un frasco fuertemente cerrado en un horno a 70°C durante 24 horas removiendo ocasionalmente; dando lugar a un aceite rojizo muy viscoso. El aceite maleinizado resultante y de anillo abierto tiene las siguientes propiedades: Índice de OH: 188 mg de KOH/g; Índice de ácido: 137 mg de KOH/g; Viscosidad a 25°C: 550000 mPa.s.

Propoxilación con catalizador de DMC

20 Se dispersa catalizador de DMC sólido (0,094 g, 200 de ppm en peso basado en el poliol del lote final) en tolueno (53 g) usando un mezclador IKA Ultra Turrax T25 a 11000 rpm durante 5 minutos. La dispersión se mezcla seguidamente con el poliol de aceite de soja maleinizado y con anillo abierto (123 g), obtenido como se ha descrito antes, en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de laboratorio de 6 litros. La mezcla de reacción se evacúa 5 veces con nitrógeno a $3,5 \times 10^5$ Pa mientras se agita a 500 rpm. Se aplica vacío durante 5 minutos al reactor a temperatura ambiente para reducir la presión en el reactor de alcoxilación hasta 1×10^4 Pa. Se añaden entonces 25 g de óxido de propileno a 120°C para colocar un grupo de terminación en los grupos ácidos. Después de 30 horas hay una brusca caída en la presión, indicando que los grupos ácidos están terminados con PO. Se calienta entonces el reactor hasta 160°C y se alimentan otros 268 g de óxido de propileno al reactor a 500 rpm durante un período de 50 minutos a una velocidad de alimentación de 300 g/hora. Tras finalizar la alimentación se dejan otras 0,5 horas de tiempo de digestión. Se obtiene un líquido hidrófobo marrón, moderadamente viscoso. Se elimina el tolueno en un evaporador rotatorio. El producto final tiene las siguientes propiedades: Índice de OH: 64,7 mg de KOH/g; Índice de ácido: 1,0 mg de KOH/g; Insaturación total: 0,262 meq/g; Agua: 720 ppm; Viscosidad a 25°C: 2640 mPa.s; GPC: Mn=2399 g/mol, Mw=30770 g/mol, Mw/Mn=12,83 (patrón de poliol).

Ejemplo 2:

Apertura de anillo de funciones anhídrido con agua

35 Se añade agua (22 g) al aceite de soja maleinizado (385 g, preparado como se describe en el Ejemplo 1), a 70°C bajo relleno de N₂ en un frasco de vidrio de 1 litro. La mezcla de reacción se vuelve inicialmente muy viscosa, produciendo cierta espumación. La mezcla de reacción se mantiene en un frasco fuertemente cerrado en un horno a

70°C durante 48 horas removiendo ocasionalmente; El aceite maleinizado resultante y con anillo tiene las siguientes propiedades: Índice de OH: 13,1 mg de KOH/g; Índice de ácido: 337 mg de KOH/g; Viscosidad a 40°C: 200000 mPa.s.

Propoxilación con catalizador de DMC

- 5 Se dispersa catalizador de DMC sólido (0,214 g, 200 de ppm en peso basado en el poliol del lote final) en tolueno (156 g) usando un mezclador IKA Ultra Turrax T25 a 11000 rpm durante 5 minutos. La dispersión se mezcla seguidamente con el poliol de aceite de soja maleinizado y con anillo abierto (360 g), obtenido como se ha descrito antes, en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de laboratorio de 6 litros. La mezcla de reacción se evacúa 5 veces con nitrógeno a $3,5 \times 10^5$ Pa mientras se agita a 500 rpm. Se aplica vacío durante 5 minutos al reactor a temperatura ambiente para reducir la presión en el reactor de alcoxilación hasta 1×10^4 Pa. Se añaden 140 g de óxido de propileno a 120°C en 4 porciones en 7 horas para colocar grupos de terminación en los grupos ácidos. Después de aproximadamente 24 horas hay una brusca caída en la presión, indicando que los grupos ácidos están terminados con PO. Se calienta entonces el reactor hasta 160°C y se alimentan otros 570 g de óxido de propileno al reactor a 500 rpm durante un período de 40 minutos a una velocidad de alimentación de 900 g/hora. Tras finalizar la alimentación se dejan otras 0,5 horas de tiempo de digestión. Se obtiene un líquido hidrófobo marrón, moderadamente viscoso. Se elimina el tolueno en un evaporador rotatorio. El producto final tiene las siguientes propiedades: Índice de OH: 108 mg de KOH/g; Índice de ácido: 0,26 mg de KOH/g; Insaturación total: 0,404 meq/g; Agua: 210 ppm; Viscosidad a 25°C: 1540 mPa.s; GPC: Mn=1051 g/mol, Mw=21680 g/mol, Mw/Mn=20,63 (patrón de poliol). GPC: Mn=2417 g/mol, Mw=7565 g/mol, Mw/Mn=3,13 (patrón de poliestireno).

20 **Ejemplo 3**

Modificación de aceite de soja con anhídrido maleico, relación molar 1:3.

- Se colocan aceite de soja (600 g) y anhídrido maleico (203 g) en un reactor de vidrio Pyrex de pared gruesa de 1 litro, y se purga con gas nitrógeno a través de la mezcla de reacción, para eliminar el oxígeno del sistema. Se añade tolueno (2 g, 0,25% en peso) para suprimir la sublimación del anhídrido maleico y se eleva la temperatura hasta 180°C con agitación y llenado con nitrógeno. La mezcla de reacción se mantiene a esta temperatura durante 1 hora, luego a 200°C durante 5 horas. Aproximadamente un 1% de anhídrido maleico sin reaccionar permanece en el producto a partir de la cantidad total de anhídrido recogida de la reacción, conforme a la RMN de ¹H. El aceite de soja maleinizado resultante es un aceite marrón altamente viscoso. El intermedio tiene las siguientes propiedades: GPC: Mn=989 g/mol, Mw=2927 g/mol, Mw/Mn=2,96 (patrón de poliol).

30 *Apertura de anillo de funciones anhídrido con MPG*

- Se añade MPG (39 g) al aceite de soja maleinizado (200 g, preparado como se describe en el Ejemplo 3), a 70°C bajo relleno de N₂ en un frasco de vidrio de 1 litro. La mezcla de reacción se mantiene en un frasco fuertemente cerrado en un horno a 70°C durante 24 horas removiendo ocasionalmente, dando lugar a un aceite rojizo muy viscoso. El aceite maleinizado resultante y con anillo tiene las siguientes propiedades: Índice de OH: 158 mg de KOH/g; Índice de ácido: 113 mg de KOH/g; Viscosidad a 25°C: 245000 mPa.s.

Propoxilación con catalizador de DMC

- Se filtra VORANOL* CP755 a través de silicato de magnesio con el fin de separar las cantidades minoritarias de KOH. Se dispersa catalizador de DMC sólido (0,282 g, 400 de ppm en peso basado en el poliol del lote final) en VORANOL* CP 755 (218 g) usando un mezclador IKA Ultra Turrax T25 a 11000 rpm durante 5 minutos. La dispersión se mezcla seguidamente con el poliol de aceite de soja maleinizado y con anillo abierto (218 g), obtenido como se ha descrito antes, en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de laboratorio de 6 litros. La mezcla de reacción se evacúa 5 veces con nitrógeno a $3,5 \times 10^5$ Pa mientras se agita a 500 rpm. Se aplica vacío durante 5 minutos al reactor a temperatura ambiente para reducir la presión en el reactor de alcoxilación hasta 1×10^4 Pa. Se añaden 80 g de óxido de propileno a 120°C para colocar grupos de terminación en los grupos ácidos. Después de aproximadamente 25,5 horas hay una brusca caída en la presión, indicando que los grupos ácidos están terminados con PO. Se calienta entonces el reactor hasta 160°C y se alimentan otros 190 g de óxido de propileno al reactor a 500 rpm durante un período de 40 minutos a una velocidad de alimentación de 300 g/hora. Tras finalizar la alimentación se dejan otras 0,5 horas de tiempo de digestión. Se obtiene un líquido hidrófobo marrón, moderadamente viscoso. El producto final tiene las siguientes propiedades: Índice de OH: 127 mg de KOH/g; Índice de ácido: 0,15 mg de KOH/g; Insaturación total: 0,329 meq/g; Agua: 880 ppm; Viscosidad a 25°C: 1020 mPa.s; GPC: Mn=1433 g/mol, Mw=3079 g/mol, Mw/Mn=2,15 (patrón de poliol).

Ejemplo 4

Apertura de anillo de funciones anhídrido con agua

- 55 Se añade agua (27,8 g) al aceite de soja maleinizado (600 g, preparado como se describe en el Ejemplo 3), a 70°C bajo relleno de N₂ en un frasco de vidrio de 1 litro. La mezcla de reacción se vuelve inicialmente muy viscosa, produciendo cierta espumación. La mezcla de reacción se mantiene entonces en un frasco fuertemente cerrado en

un horno a 70°C durante 48 horas removiendo ocasionalmente. El aceite maleinizado resultante y con anillo tiene las siguientes propiedades: Índice de OH: 22 mg de KOH/g; Índice de ácido: 231 mg de KOH/g; Viscosidad a 40°C: 180000 mPa.s.

Propoxilación con catalizador de DMC

- 5 Se dispersa catalizador de DMC sólido (1,587 g, 2040 de ppm en peso basado en el poliol del lote final) en tolueno (617 g) usando un mezclador IKA Ultra Turrax T25 a 11000 rpm durante 5 minutos. La dispersión se mezcla seguidamente con el poliol de aceite de soja maleinizado y con anillo abierto (617 g), obtenido como se ha descrito antes, en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de laboratorio de 6 litros. La mezcla de reacción se evacúa 5 veces con nitrógeno a $3,5 \times 10^5$ Pa mientras se agita a 500 rpm. Se aplica vacío durante 5 minutos al reactor a
- 10 temperatura ambiente para reducir la presión en el reactor de alcoxilación hasta 1×10^4 Pa. Se añaden 200 g de óxido de propileno a 120°C en 4 porciones en 7 horas para colocar grupos de terminación en los grupos ácidos. Después de aproximadamente 30 horas hay una brusca caída en la presión, indicando que los grupos ácidos están terminados con PO. Se calienta entonces el reactor hasta 160°C y se alimentan otros 238 g de óxido de propileno al reactor a 500 rpm durante un período de 50 minutos a una velocidad de alimentación de 300 g/hora. Tras finalizar la
- 15 alimentación se dejan otras 0,5 horas de tiempo de digestión. Se obtiene un líquido hidrófobo marrón, moderadamente viscoso. Se elimina el tolueno en un evaporador rotatorio. El producto final tiene las siguientes propiedades: Índice de OH: 174 mg de KOH/g; Índice de ácido: 6,53 mg de KOH/g; Insaturación total: 0,823 meq/g; Agua: 2690 ppm.

Ejemplo 5

- 20 *Modificación de aceite de colza Nexera con anhídrido maleico, relación molar 1:3,18*

Se colocan aceite de colza NEXERA (Dow, 770 g) y anhídrido maleico (277 g) en un reactor de vidrio Pyrex de pared gruesa de 1 litro, y se purga con gas nitrógeno a través de la mezcla de reacción, para eliminar el oxígeno del sistema. Se añade tolueno (2,6 g, 0,25% en peso) para suprimir la sublimación del anhídrido maleico y se eleva la temperatura hasta 180°C con agitación y llenado con nitrógeno. La mezcla de reacción se mantiene a esta

25 temperatura durante 1 hora, luego a 200°C durante 5 horas. Aproximadamente un 1% de anhídrido maleico sin reaccionar permanece en el producto a partir de la cantidad total de anhídrido recogida de la reacción, conforme a la RMN de 1H. El aceite de colza Nexera maleinizado resultante es un aceite marrón, de alta viscosidad. El intermedio tiene las siguientes propiedades: GPC: Mn=1471 g/mol, Mw=2571 g/mol, Mw/Mn=2,96 (patrón de poliestireno).

Apertura de anillo de funciones anhídrido con MPG

- 30 Se añade MPG (74,9 g) al aceite de colza Nexera maleinizado (377 g, preparado como se ha descrito antes), a 70°C bajo relleno de N₂ en un frasco de vidrio de 1 litro. La mezcla de reacción se mantiene en un frasco fuertemente cerrado en un horno a 70°C durante 24 horas removiendo ocasionalmente, dando lugar a un aceite rojizo moderadamente viscoso. El aceite maleinizado resultante y con anillo tiene las siguientes propiedades: Índice de OH: 182 mg de KOH/g; Índice de ácido: 100 mg de KOH/g; Viscosidad a 25°C: 22100 mPa.s.

- 35 *Propoxilación con catalizador de DMC*

- Se dispersa catalizador de DMC sólido (0,636 g, 1300 de ppm en peso basado en el poliol del lote final en aceite de colza Nexera maleinizado de anillo abierto (374 g, obtenido como se ha indicado antes) usando un mezclador IKA Ultra Turrax T25 a 11000 rpm durante 5 minutos en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de laboratorio de 6 litros. La mezcla de reacción se evacúa 5 veces con nitrógeno a $3,5 \times 10^5$ Pa mientras se agita a 500 rpm. Se aplica vacío durante 5 minutos al reactor a temperatura ambiente para reducir la presión en el reactor de alcoxilación hasta 1×10^4 Pa. Se añaden 70 g de óxido de propileno a 120°C para colocar grupos de terminación en los grupos ácidos. Después de aproximadamente 21 horas hay una brusca caída en la presión, indicando que los grupos ácidos están terminados con PO. Se calienta entonces el reactor hasta 160°C y se alimentan otros 47 g de óxido de propileno al reactor a 500 rpm durante un período de 10 minutos a una velocidad de alimentación de 300 g/hora.
- 45 Tras finalizar la alimentación se dejan otras 2 horas de tiempo de digestión. Se obtiene un líquido hidrófobo marrón, moderadamente viscoso. El producto final tiene las siguientes propiedades: Índice de OH: 185 mg de KOH/g; Índice de ácido: 0,067 mg de KOH/g; Agua: 340 ppm; Viscosidad a 25°C: 5190 mPa.s; GPC: Mn=1429 g/mol, Mw=20470 g/mol, Mw/Mn=14,32 (patrón de poliol).

Compatibilidad del Ejemplo 5 con un agente de expansión hidrocarbonado

- 50 Se llena un matraz de vidrio de 50 ml con 30 gramos del aceite maleinizado y propoxilado del Ejemplo 5 y 15 gramos de ciclopentano. Usando un agitador magnético de cruz se homogeneiza la mezcla a 600 RPM durante una hora a temperatura ambiente. A continuación se observa que la solución es transparente y homogénea. Después de 40 horas la mezcla todavía es monofásica. Esto confirma una buena compatibilidad del aceite maleinizado y propoxilado con compuestos hidrocarbonados.

- 55 **Ejemplo 6**

Modificación de aceite de linaza con anhídrido maleico, relación molar 1:5,5

Se colocan en un reactor de vidrio Pyrex de pared gruesa de 1 litro aceite de linaza (99,5%, Aldrich, 452 g), anhídrido maleico (278 g) y antioxidantes Irganox 1010 (1,8 g, 0,25% en peso) e Irgafos 168 (1,8 g, 0,25% en peso), y se purga gas nitrógeno a través de la mezcla de reacción para eliminar el oxígeno del sistema. Se añade tolueno (1,8 g, 0,25% en peso) para suprimir la sublimación del anhídrido maleico y se eleva la temperatura hasta 180°C con agitación y llenado con nitrógeno. La mezcla de reacción se mantiene a esta temperatura durante 1 hora, luego a 200°C durante 5 horas. Aproximadamente un 1% de anhídrido maleico sin reaccionar permanece en el producto a partir de la cantidad total de anhídrido recogida de la reacción, conforme a la RMN de ¹H. El aceite de linaza maleinizado resultante es un aceite marrón altamente viscoso. El intermedio tiene las siguientes propiedades: GPC: Mn=1064 g/mol, Mw=2643 g/mol, Mw/Mn=2,48 (patrón de poliestireno). Se añade tolueno (314 g, 30% en peso) a 70°C para reducir la viscosidad del material.

Apertura de anillo de funciones anhídrido con MPG

Se añade MPG (208 g) al reactor mientras se agita a 70°C bajo relleno de N₂. La mezcla de reacción se mantiene a 70°C durante 6 horas, dando lugar a un aceite marrón moderadamente viscoso. El aceite maleinizado y de anillo abierto resultante (70% en peso, mezcla con tolueno) tiene las siguientes propiedades: Índice de OH: 176 mg de KOH/g; Índice de ácido: 108 mg de KOH/g; Viscosidad a 25°C: 35700 mPa.s.

Propoxilación con catalizador de DMC

Se dispersa catalizador de DMC sólido (1,47 g, 2140 de ppm en peso basado en el polioli del lote final en aceite de linaza maleinizado de anillo abierto (537 g, obtenido como se ha indicado antes y que contiene 25% en peso de tolueno) usando un mezclador IKA Ultra Turrax T25 a 11000 rpm durante 5 minutos en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de laboratorio de 6 litros. La mezcla de reacción se evacúa 5 veces con nitrógeno a $3,5 \times 10^5$ Pa mientras se agita a 500 rpm. Se aplica vacío durante 5 minutos el reactor a temperatura ambiente para reducir la presión en el reactor de alcoxilación hasta 1×10^4 Pa. Se añaden 70 g de óxido de propileno a 120°C para colocar grupos de terminación en los grupos ácidos. Después de aproximadamente 23 horas hay una brusca caída en la presión, indicando que los grupos ácidos están terminados con PO. Se calienta entonces el reactor hasta 160°C y se alimentan otros 212 g de óxido de propileno al reactor a 500 rpm durante un período de 40 minutos a una velocidad de alimentación de 300 g/hora. Tras finalizar la alimentación se dejan otras 0,5 horas de tiempo de digestión. Se obtiene un líquido hidrófobo marrón, moderadamente viscoso. Se elimina el tolueno en un evaporador rotatorio. El producto final tiene las siguientes propiedades: Índice de OH: 168 mg de KOH/g; Índice de ácido: 3,7 mg de KOH/g; Agua: 440 ppm; Viscosidad a 25°C: 41300 mPa.s; GPC: Mn=1883 g/mol, Mw=89750 g/mol, Mw/Mn=47 (patrón de polioli).

Ejemplo comparativo 1 y Ejemplo 7

Se usa el aceite de colza Nexera maleinizado y propoxilado del Ejemplo 5 en una formulación de espuma rígida (Ejemplo 7) como se indica en la Tabla 1. Ambas espumas, el Ejemplo comparativo 1 y el Ejemplo 7, se producen en una mesa de trabajo, usando procedimientos de mezcla a mano convencionales. Se mezclan a 2000 RPM el polioli, agua, catalizadores y la premezcla de tensioactivos (para un total de 100 gramos). A continuación, se añade un ligero exceso del ciclopentano necesario a la mezcla de polioli y se agita a 2000 RPM hasta que se disuelve en la mezcla de polioli. La mezcla se pesa y se añade ciclopentano adicional para compensar la pérdida por evaporación, o se proporciona más mezcla para perder el exceso de ciclopentano hasta que se obtiene el peso correcto de 13 gramos de ciclopentano añadido. A continuación se añade Voranate M 229 y se mezcla a 2500 RPM durante 5 segundos. Se vierten los reaccionantes en una caja de cartón de 20 x 20 x 20 en un bastidor metálico. Se registra la reactividad y se miden las propiedades de la espuma después de 2 días de curado. Se mide el factor K en una muestra de 20 x 2,5 x 2,5 cm usando un dispositivo Laser Comp Fox 200. La Tabla 1 muestra la composición de las formulaciones de espuma y las propiedades de las espumas resultantes:

Tabla 1

| | Ejemplo Comparativo 1 | Ejemplo 7 |
|----------------------------------|-----------------------|-----------|
| Voranol RN 482 | 64,1 | 64,1 |
| Polioli resultante del Ejemplo 5 | 0,0 | 25,0 |
| CP1055 | 25,0 | 0,0 |
| Voranol RA 640 | 5,0 | 5,0 |
| Agua | 2,3 | 2,3 |
| Tegostab B 8474 | 1,5 | 1,5 |
| DABCO TMR-30 | 0,7 | 0,7 |

| | Ejemplo Comparativo 1 | Ejemplo 7 |
|---|-----------------------|-----------|
| PMDETA (Polycat 5) | 1,4 | 1,4 |
| | 100,0 | 100,0 |
| Ciclopentano | 13,0 | 13,0 |
| Voranate M 229 | 144,0 | 144,0 |
| Fusión | 115,00 | 113,00 |
| | | |
| Tiempo de crema (s) | 9 | 9 |
| Tiempo de gelificación (s) | 55 | 51 |
| Tiempo sin pegajosidad (s) | 99 | 125 |
| Densidad de espumado libre (kg/m ³) | 24,51 | 25,3 |
| Resistencia a compresión perpendicular (kPa) | 50,53 | 46,22 |
| Resistencia a compresión paralelo (kPa) | 153,49 | 157,76 |
| Factor K Laser-core 10°C | 23,28 | 23,13 |
| Factor K Laser-core 24°C | 25,18 | 24,97 |

Estos datos muestran que la reactividad de la espuma, estructura de celda, densidad y resistencia en compresión y factores K son comparables con la espuma control. Por ello, el aceite maleinizado y propoxilado se puede usar para producir espumas con buen aislamiento térmico.

5 Ejemplo comparativo 2 y Ejemplos 8-10

Los aceites maleinizados y propoxilados de los Ejemplos 2, 5 y 6 se usan en las formulaciones de espumas flexibles indicadas en la Tabla 2. Estas espumas se prepararon mediante premezcla de polioles, tensioactivos, agentes de reticulación, catalizadores y agua. A continuación, se añadió el isocianato bajo agitación a 2000 RPM. Después de mezclar durante 5 segundos, los reaccionantes se vertieron en un molde de aluminio de 30x30x10 cm calentado a 60°C que seguidamente se cerró. El molde se había pulverizado previamente con un agente de desmoldeo Klueber 41-2038 disponible de Chemtrend. Después de 5 minutos de curado se abre la tapa, se desmoldea el bloque de espuma e inmediatamente se desmenuza manualmente. Las propiedades de la espuma se miden después de 3 días de envejecimiento en un laboratorio acondicionado de acuerdo con los procedimientos de ensayo de la norma ASTM 3574-95 para densidad, flujo de aire, elasticidad y deformación permanente en compresión de acuerdo con el procedimiento de ensayo de Peugeot D-41-1003-86 para CFD (Deflexión con Fuerza de Compresión), y de acuerdo con la norma ISO 1798-97 para valores de tracción y elongación. La Tabla 2 muestra la composición de las formulaciones de espuma y las propiedades de las espumas resultantes:

Tabla 2

| | Ejemplo comparativo 2 | Ejemplo 8 | Ejemplo 9 | Ejemplo 10 |
|------------------------|-----------------------|-----------|-----------|------------|
| VORANOL CP 6001 | 100 | 90 | 90 | 90 |
| Ejemplo 2 | | | 10 | |
| Ejemplo 5 | | 10 | | |
| Ejemplo 6 | | | | 10 |
| Agua | 3,5 | 3,5 | 3,5 | 3,5 |
| DEOA 99 % | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Dabco 33LV | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| NiAx A-1 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 |
| TEGOSTAB B-8715 LF | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Voranol CP 1421 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| Índice Specflex NE 134 | 90 | 95 | 95 | 95 |

| | Ejemplo comparativo 2 | Ejemplo 8 | Ejemplo 9 | Ejemplo 10 |
|--------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------------|
| Tiempo de salida del molde (s) | 71 | 93 | 85 | 90 |
| Tiempo de desmoldeo (min) | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Peso de la pieza (g) | 427 | 431 | 450 [232,2] | 427 |
| Comentarios | Buena estructura de celdas | Buena estructura de celdas | Buena estructura de celdas | Estructura de celdas esponjada |
| Densidad del núcleo | 48,7 | 45,9 | 49,1 | |
| CFD 50% (Kpa) | 5,2 | 7,4 | 7,3 | |
| Flujo de aire (cfm) | 2,0 | 2,3 | 2,5 | |
| Elasticidad (%) | 52 | 48 | 53 | |
| CS 50% (% CD) | 10,9 | 9,4 | 8,4 | |
| CS 75% (%CD) | 9,1 | 8,4 | 6,9 | |
| Resistencia a la | ND | 115 | 93 | |
| Elongación (%) | ND | 95 | 102 | |

Como se aprecia en la Tabla 2, los AMNOP de aceite de soja (Ejemplo 9) y aceite de colza (Ejemplo 8) son buenos poliols reticulados para espumas flexibles moldeadas. De hecho, se midió la mayor carga soportada por la espuma con espumas que contenían los AMNOP en valores de flujo de aire equivalentes. La estructura de celdas es idéntica a la espuma control, mientras que la elasticidad, deformación permanente en compresión y propiedades de elongación/tracción son buenas e indican que el polioli de aceite natural no tiene efecto perjudicial sobre las características de la espuma. La estructura celular esponjada del Ejemplo 10 puede ser debida al nivel de ácido y/o tolueno en la mezcla de polioli, así como a una fracción de polioli de alto peso molecular muy reticulado en el AMNOP del Ejemplo 6.

10 Ejemplo 11

Modificación de aceite de girasol alto oleico con anhídrido maleico, relación molar 1:3

Se colocaron aceite de girasol (12762,0 g, 14,48 mol) y anhídrido maleico (3251,0 g, 43,76 mol) en un reactor autoclave de acero inoxidable de 20 litros, y se purgó con gas nitrógeno a través de la mezcla de reacción, para eliminar el oxígeno del sistema. La temperatura se elevó hasta 220°C con agitación y relleno con nitrógeno. La mezcla de reacción se mantuvo a esta temperatura durante 5 horas. De acuerdo con la RMN de ¹H, aproximadamente 1% del anhídrido maleico quedó sin reaccionar en el producto. El aceite de girasol trimaleinizado resultante es un aceite amarillo oscuro viscoso. Viscosidad a 25°C: 36250 mPa.s; Viscosidad a 50°C: 3300 mPa.s; Viscosidad a 100°C: 175 mPa.s; GPC: Mn=1236 g/mol, Mw/Mn=1,32 (patrón de polioli).

Apertura de anillo de funciones anhídrido con MPG

Se añadió MPG (1741,0 g, 22,88 mol) al aceite de girasol trimaleinizado (8963,0 g, 7,63 mol) preparado como se describe en el Ejemplo 11, a 70°C bajo relleno de N₂ en un reactor autoclave de acero inoxidable de 20 litros. La mezcla de reacción se agitó durante 4 horas, dando lugar a un aceite amarillo oscuro viscoso. El semiéster de ácido alifático hexafuncional resultante tiene las siguientes propiedades: Índice de OH: 142 mg de KOH/g; Índice de ácido: 110,5 mg de KOH/g; Viscosidad a 25°C: 333500 mPa.s; Viscosidad a 50°C: 32400 mPa.s; Viscosidad a 75°C: 3770 mPa.s; Viscosidad a 100°C: 887 mPa.s; Insaturación total: 1,455 meq/g; Agua: 670 ppm; pH: 3,2.- GPC: Mn=1573 g/mol, Mw/Mn=1,87 (patrón de polioli).

Reacción de funciones anhídrido con 2-hidroxipropilamina

Se añadió 2-hidroxipropilamina (34,73 g, 0,462 mol) gota a gota con agitación a una solución del aceite de girasol trimaleinizado (181,13 g, 0,154 mol), preparado como se describe en el Ejemplo 11, en tolueno (200 g) a temperatura ambiente bajo relleno de N₂ en un matraz de fondo redondo de tres bocas y 750 ml, equipado con un embudo de adición, una entrada de gas nitrógeno, una válvula de alivio, una trampa de Dean-Stark conectada a un condensador de reflujo a través del cual se hace circular agua, un agitador magnético, una manta de calentamiento,

un termopar y una unidad de control de la temperatura. La temperatura ascendió hasta 47°C, se separó un aceite pegajoso de la solución. La mezcla de reacción se llevó a reflujo durante 6 horas a 115-120°C. Se recogió el 90% de la cantidad teórica de agua. Se eliminó el tolueno a vacío. Se obtuvo un aceite marrón viscoso. El polioliol basado en succinimida alifático trifuncional resultante tiene las siguientes propiedades: Índice de OH: 124 mg de KOH/g; Índice de ácido: 18,2 mg de KOH/g; Índice de amina: 8 mg de KOH/g; Viscosidad a 50°C: 9169 mPa.s; Viscosidad a 75°C: 1357 mPa.s; Viscosidad a 100°C: 276 mPa.s; Insaturación total: 1,66 meq/g; Agua: 1110 ppm; pH: 6,3; densidad a 60°C: 1,016 g/cm³; GPC: Mn=1197 g/mol, Mw/Mn=1,40 (patrón de polioliol).

Ejemplo 12

Modificación de oleato de metilo con anhídrido maleico, relación molar 1:1

Se colocan oleato de metilo (25,00 g, 0,084 mol) y anhídrido maleico (8,25 g, 0,084 mol) en un reactor de vidrio Pyrex de pared gruesa de 250 ml, y se purga con gas nitrógeno a través de la mezcla de reacción, para eliminar el oxígeno del sistema. La temperatura se eleva hasta 180°C con agitación y relleno con nitrógeno. La mezcla de reacción se mantiene a esta temperatura durante 1 hora, luego a 230°C durante 5 horas. Aproximadamente un 5% de anhídrido maleico sin reaccionar permanece en el producto a partir de la cantidad total de anhídrido recogida de la reacción, conforme a la RMN de ¹H. El oleato de metilo monomaleinizado resultante es un aceite amarillo.

Reacción de funciones anhídrido con 2-hidroxiopropilamina.

Se añadió 2-hidroxiopropilamina (0,86 g, 0,011 mol) gota a gota a un oleato de metilo monomaleinizado (4,52 g, 0,011 mol), preparado como se ha descrito en el Ejemplo 12, a temperatura ambiente en un vial de vidrio. La temperatura se elevó considerablemente. El vial se cerró, se agitó y almacenó durante doce horas en un horno a 85°C. Se obtuvo un aceite amarillo viscoso. De acuerdo con el espectro MALDI-ToF, el pico principal a 458,2468 Da corresponde al monoalcohol basado en succinimida alifático resultante Me-Oleato+Anhídrido maleico+2-Hidroxiopropilamina-H₂O+Li⁺. El pico pequeño a 476,2493 Da corresponde a la amida de semiácido no deshidratada sin anillo cerrado Me-Oleato+Anhídrido maleico+2-Hidroxiopropilamina+Li⁺.

Reacción de funciones anhídrido con bis(2-hidroxiopropil)amina.

Se añadió bis(2-hidroxiopropil)amina (1,51 g, 0,011 mol) gota a gota a un oleato de metilo monomaleinizado (4,52 g, 0,011 mol), preparado como se ha descrito en el Ejemplo 12, a temperatura ambiente en un vial de vidrio. La temperatura se elevó considerablemente. El vial se cerró, se agitó y almacenó durante doce horas en un horno a 85°C. Se obtuvo un aceite amarillo viscoso. De acuerdo con el espectro MALDI-ToF, el pico principal a 528,3895 Da corresponde a la amida de semiácido alifática resultante Me-Oleato+Anhídrido maleico+bis(2-hidroxiopropil)amina+Li⁺.

Ejemplo 13

La espuma se produjo usando aceite de girasol trimaleinizado del Ejemplo 11 como se indica en la Tabla 3:

Tabla 3

| | Ejemplo 13 |
|---|------------|
| Aceite de girasol trimaleinizado del Ejemplo 11 | 5 |
| VORANATE M229 | 15 |
| Agua | 0,5 |
| KOSMOS 29 | 0,5 |
| BDMA | 0,5 |

Se produjo una rápida espumación inmediatamente después de mezclar los componentes de la Tabla 2. Se obtiene una espuma desmenuzable rojiza.

Ejemplos 14-17

Las espumas se produjeron usando el aceite de girasol trimaleinizado de anillo abierto MPG del Ejemplo 11 como se indica en la Tabla 4:

Tabla 4:

| | Ejemplo 14 | Ejemplo 15 | Ejemplo 16 | Ejemplo 17 |
|--|------------|------------|------------|------------|
| Poliéster polioliol de anillo abierto MPG del Ejemplo 11 | 100 | 100 | 100 | 100 |

ES 2 436 789 T3

| | Ejemplo 14 | Ejemplo 15 | Ejemplo 16 | Ejemplo 17 |
|---|------------|------------|------------|------------|
| NIAX L -6988 | | 1 | 1 | 1 |
| CURITHANE 206 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Ciclopentano | | | 15 | 15 |
| BDMA | 1 | 1 | 1 | 1 |
| agua | | 0,5 | | 0,5 |
| Partes totales | 104 | 105,5 | 120 | 120,5 |
| Contenido de agua de la mezcla | 0 | 0,47 | 0 | 0,41 |
| Índice de OH de la mezcla de polioliol | 136,54 | 134,6 | 118,33 | 117,84 |
| VORANATE M-229 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Fusión | 160 | 160 | 160 | 160 |
| Voranate M-229 g por 100 g de mezcla de polioliol | 52,77 | 63,44 | 45,73 | 55,54 |
| Proporción: Polioliol/Isocianato | 1,9 | 1,58 | 2,19 | 1,8 |
| Densidad de la espuma (g/l) | 150 | 100 | 70 | 50 |

- 5 El Ejemplo 14 dio lugar a una espuma densa que confirma que los grupos carboxílicos reaccionan con isocianato cuando se genera dióxido de carbono y se expande la espuma. El Ejemplo 15 muestra que con la adición de agua se produce una espuma rígida. El uso de ciclopentano en el Ejemplo 16 da lugar a una masa rica en espuma que se contrae al enfriarse. Sin embargo, combinando agua y ciclopentano en la fórmula se puede superar la contracción (Ejemplo 17)

Ejemplo 18

Se preparó una espuma flexible que espumo libremente usando el aceite de soja maleinizado de anillo abierto MPG del Ejemplo 1 como se indica en la Tabla 5:

- 10 Tabla 5:

| | |
|---|---------------------------|
| VORANOL 3322 | 95 |
| Poliéster polioliol de anillo abierto MPG del Ejemplo 1 | 5 |
| Agua | 4,5 |
| NIAX A-1 | 0,05 |
| DABCO 33LV | 0,15 |
| BDMA | 0,5 |
| KOSMOS 29 | 0,18 |
| TEGOSTAB B 2370 | 1,0 |
| Voranate T-80 | 57,1 |
| | |
| Tiempo de crema (s) | 10 |
| Tiempo de espumado (s) | Aproximadamente 3 minutos |
| Densidad del núcleo (kg/m ³) | 27 |

La espuma que contenía era lenta en gelificar pero estable, por ello se colocó en un horno a 140°C para su curado.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de un poliol, que comprende:
 - proporcionar al menos un aceite o grasa natural que comprende al menos un resto eno;
 - 5 hacer reaccionar el al menos un aceite o grasa natural con al menos un enófilo o mezcla de enófilo/dienófilo en ausencia de un catalizador de isomerización de doble enlace para formar al menos un aceite natural modificado;
 - hacer reaccionar el al menos un aceite natural modificado con al menos un óxido de alquileno en presencia de al menos un catalizador de cianuro de doble metal para formar al menos un poliol de aceite natural modificado alcoxilado.
- 10 2. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además:
 - después de formar el al menos un aceite natural modificado, y antes de hacer reaccionar el al menos un aceite natural modificado con al menos un óxido de alquileno, hacer reaccionar el al menos un aceite natural modificado con un agente de apertura de anillo para formar al menos un aceite natural modificado con anillo abierto.
- 15 3. Un poliol de aceite natural modificado alcoxilado que comprende un producto de reacción de al menos un óxido de alquileno y al menos un aceite natural modificado, en el que:
 - el al menos un óxido de alquileno y el al menos un aceite natural modificado se hacen reaccionar en presencia de un catalizador de cianuro de doble metal;
 - 20 el al menos un aceite natural modificado comprende un producto de reacción de al menos un aceite o grasa natural y al menos uno de un enófilo o mezcla de enófilo/dienófilo en ausencia de un catalizador de isomerización de doble enlace, y en el que el al menos un aceite o grasa natural comprende al menos un resto eno.
4. Un poliol de aceite natural modificado alcoxilado de la reivindicación 3, en el que:
 - 25 el al menos un aceite natural modificado es un aceite natural modificado con anillo abierto, en el que el al menos un aceite natural modificado con anillo abierto comprende un producto de reacción de al menos un agente de apertura de anillo y el producto de reacción de al menos un aceite o grasa natural y al menos uno de un enófilo o mezcla de enófilo/dienófilo en ausencia de un catalizador de isomerización de doble enlace, y en el que el al menos un aceite o grasa natural comprende al menos un resto eno.
5. Un poliuretano, que comprende:
 - 30 un producto de reacción de:
 - al menos un isocianato; y
 - una mezcla de poliol que comprende al menos un poliol de aceite natural modificado alcoxilado de acuerdo con la reivindicación 3 o la reivindicación 4.
6. Un procedimiento para la producción de un poliuretano, que comprende:
 - 35 llevar a cabo el procedimiento de la reivindicación 1 o la reivindicación 2 para producir una formulación de poliol; y
 - hacer reaccionar la formulación de poliol con al menos un isocianato para formar un poliuretano.
7. El procedimiento, poliol, o poliuretano de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que la reacción del al menos un aceite o grasa natural con al menos un enófilo o mezcla de enófilo/dienófilo se lleva a cabo en ausencia de yodo.
 - 40
8. El procedimiento, poliol, o poliuretano de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el enófilo o mezcla de enófilo/dienófilo comprende al menos uno de anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico, ácido acrílico o semiésteres del ácido maleico.
9. El procedimiento, poliol, o poliuretano de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que el enófilo o mezcla de enófilo/dienófilo comprende anhídrido maleico.
 - 45
10. El procedimiento, poliol, o poliuretano de una cualquiera de las reivindicaciones 2, 4, 5 y 6, en el que el agente de apertura de anillo comprende al menos uno de agua o monopropilenglicol.

11. El procedimiento, poliol, o poliuretano de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el poliol de aceite natural modificado alcoxlado tiene una funcionalidad de 4 a 6.
12. El procedimiento, poliol, o poliuretano de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que al menos uno del aceite natural modificado y el aceite natural con anillo abierto es un líquido newtoniano.
- 5 13. Una espuma que comprende el poliuretano de una cualquiera de las reivindicaciones 5, 7 y 8.
14. Un elastómero que comprende el poliuretano de una cualquiera de las reivindicaciones 5, 7 y 8.
15. Un revestimiento que comprende el poliuretano de una cualquiera de las reivindicaciones 5, 7 y 8.