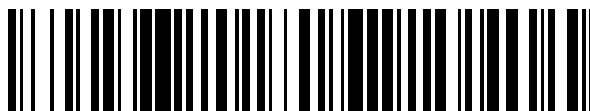


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 288**

51 Int. Cl.:

C08G 65/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.01.2009 E 09705950 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2015 EP 2238195**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de polieteralcoholes**

30 Prioridad:

29.01.2008 EP 08150748

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

29.06.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MIJOLOVIC, DARIJO;
HAUNERT, ANDREA;
KUNST, ANDREAS;
BAUER, STEPHAN;
MIAO, QIANG y
ELING, BEREND**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 539 288 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

Procedimiento para la preparación de polieteralcoholes

El objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de polieteralcoholes, para su uso en espumas blandas de poliuretano usando aceites naturales.

5 Las espumas blandas de poliuretano se usan en muchos campos técnicos, en particular para el acolchado o aislamiento acústico. Su preparación se realiza habitualmente mediante reacción de poliisocianatos con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato en presencia de agentes expansores así como eventualmente catalizadores y coadyuvantes y/o aditivos habituales.

10 El mercado demanda por motivos ecológicos cada vez más espumas a base de materias primas renovables (véase para ello D. Reed, Urethanes Technology, agosto/septiembre, 2005, 24-35). Las espumas de este tipo se preparan en la mayoría de los casos usando grasas y/o aceites naturales que habitualmente se modifican químicamente antes de su uso en espumas blandas de poliuretano para introducir al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato. En las modificaciones químicas se funcionalizan con hidroxilo en la mayoría de los casos grasas y/o aceites naturales y se modifican eventualmente en una o varias etapas posteriores. Como ejemplos de aplicaciones de derivados de grasas y/o de aceite con funcionalidad hidroxilo en sistemas de PU se mencionan para 15 ello los documentos WO 2004/096744, WO 2005/033167, WO 2006/012344, US 6.686.435, GB 2.278.350. Todas las solicitudes tienen en común que las grasas y/o los aceites con funcionalidad hidroxilo no se hacen reaccionar con óxidos de alquileo en otra etapa. Como productos comerciales se mencionan en este caso los polioles Soyol™ (Soyol R2-052, Soyol R2-052-A, Soyol R2-052-B, Soyol R2-052C, Soyol R2-052-E, Soyol R2-052-F, Soyol R2-052-G) de Urethane Soy Systems Co. (USSC), polioles Agrol™ Soy (Agrol 1.3, Agrol 1.5, Agrol 1.8, Agrol 2.0, Agrol 2.5, Agrol 2.8, Agrol 3.0, Agrol 3.5, Agrol 4.0, Agrol 5.0, Agrol 6.0, Agrol 7.0) de BioBased Technologies, polioles BiOH™ de Cargill o poliol Natural Oil (NOP) de Dow, tipos Merginol® de la empresa Hobum Oleochemicals GmbH, tipos Sovermol® de la empresa Cognis Deutschland GmbH & Co. KG. Es desventajoso de esta clase de sustancias designadas con frecuencia como polioles de base natural que éstas, para aplicaciones en sistemas de espuma 20 blanda de PU, no pueden sustituir completamente los polieteralcoholes a base de petróleo usados habitualmente.

25 El documento EP 1 537 159 B1 describe un procedimiento para la alcoxilación de materias primas naturales usando cianuros de metal doble, también designados como catalizadores DMC, para la preparación de polieteroles para espumas blandas de poliuretano de baja emisión. Según esto se menciona sobre todo aceite de ricino como posible materia prima natural. El ácido graso más frecuente en el aceite de ricino es ácido ricinoleico con del 70 - 85 %. El ácido ricinoleico tiene de manera natural un grupo OH. Dependiendo de la proporción del ácido ricinoleico, el aceite de ricino tiene una funcionalidad promedio de 2,5 - 3,0. Por tanto puede suprimirse una modificación para la introducción de grupos OH. Está claro para el experto que por medio de procedimientos químicos pueden introducirse sin embargo de manera opcional grupos OH adicionales. Un inconveniente del aceite de ricino es que la existencia natural en comparación con aceites tales como aceite de soja, aceite de palma, aceite de colza o aceite de girasol es muy baja. Por tanto, el aceite de ricino es en comparación más caro y su uso en sistemas de PU no es atractivo desde el punto de vista económico. 30

35 Para la preparación de polieteralcoholes a base de materias primas renovables que se usan en espumas blandas de poliuretano y que se obtienen mediante adición de óxidos de alquileo a compuestos de H ácidos, han dado buen resultado grasas con funcionalidad hidroxilo que existen en la naturaleza, tal como aceite de ricino, como materiales de partida (véanse los documentos EP 1 537 159 y JP2005320437). 40

En el documento EP 1 709 678 se describe un procedimiento para la preparación de polioles a base de aceites naturales, en el que se oxidan triglicéridos insaturados con ácidos peroxicarboxílicos o peróxido de hidrógeno, los grupos epóxido formados se convierten en grupos alcohol y éstos se hacen reaccionar con óxidos de alquileo. Este procedimiento es difícil de realizar y los agentes de oxidación usados no son fáciles de manipular. 45

El documento WO 2004/096883 describe un procedimiento para la preparación de espumas blandas de poliuretano usando productos de esterificación de ácidos grasos hidroformilados. 50

En el documento WO 2007/085548 se describe un procedimiento para la preparación de espumas blandas viscoelásticas, para cuya preparación se usan sustancias naturales que contienen grupos hidroxilo, en particular grasas y aceites naturales, así como sus productos de reacción con óxidos de alquileo. También en este caso se usa preferentemente aceite de ricino. 55

Los polioles usados en los procedimientos conocidos para la preparación de poliuretanos, a partir de grasas y aceites naturales están limitados en su funcionalidad.

Dado que la funcionalidad del polieteralcohol resultante se determina esencialmente mediante la funcionalidad de las moléculas iniciadoras que se usan para la adición de óxidos de alquileo con ayuda de un catalizador DMC, disponen por ejemplo los correspondientes polieteralcoholes a base de aceite de ricino por regla general de una funcionalidad OH promedio de aproximadamente 2,7. Los polieteralcoholes a base de petróleo usados para espumas blandas de poliuretano tienen habitualmente funcionalidades OH en el intervalo entre 2 - 4. Por 55

consiguiente, el aceite de ricino representa básicamente un buen material de partida para la preparación de los polieteralcoholes mencionados a base de grasas naturales. La catálisis con DMC ofrece en la reacción de grasas naturales la ventaja general de que a diferencia de otros procedimientos de alcoxilación la proporción de productos de disociación y por consiguiente la formación de componentes formadores de olor en la espuma blanda de poliuretano resultante es comparativamente baja. Básicamente, el uso de aceite de ricino como molécula iniciadora para la adición catalizada con DMC de óxidos de alquileo está asociado sin embargo también a limitaciones o inconvenientes: en la espuma blanda de poliuretano se realiza el ajuste de propiedades mecánicas entre otras cosas por medio del grado de reticulación y por consiguiente inevitablemente por medio de la elección de la funcionalidad y de la longitud de cadena del polieteralcohol usado. En el caso de aceite de ricino es posible, con su uso exclusivo, el ajuste de la funcionalidad del polieteralcohol sólo de manera limitada, dado que (tal como se ha mencionado ya) la funcionalidad final del polieteralcohol se determina esencialmente mediante la funcionalidad de la molécula iniciadora. Por consiguiente, para el ajuste dirigido de determinadas propiedades mecánicas de la espuma blanda de poliuretano debe usarse el aceite de ricino alcoxilado en combinación con otros polioles.

Además existe en el caso de aceite de ricino, tal como se ha dicho anteriormente, el inconveniente de que la disponibilidad global a diferencia de otros aceites que pueden obtenerse comercialmente (por ejemplo aceite de girasol, aceite de soja, aceite de colza, aceite de palma etc.) está limitada.

El objetivo de la invención era proporcionar polioles a base de grasas y aceites naturales que estuvieran a disposición en cantidad suficiente y de manera económica, que cubrieran un amplio intervalo de propiedades, en particular un amplio intervalo de la funcionalidad y que pudieran procesarse para dar poliuretanos para distintas aplicaciones, en particular aquéllas con un valor reducido de emisiones. Los polioles debían poder usarse en particular para la preparación de espumas blandas de poliuretano.

El objetivo pudo lograrse funcionalizando con hidroxilo una grasa natural en una primera etapa de reacción por medio de una hidroformilación con hidrogenación posterior y haciéndose reaccionar este producto en una segunda etapa usando un catalizador, en particular un catalizador DMC, con óxidos de alquileo.

Son objeto de la invención procedimientos de acuerdo con las reivindicaciones 1-6.

En el presente documento se describen también los polieteralcoholes preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención.

Es objeto de la invención además un procedimiento para la preparación de poliuretanos, en particular espumas blandas de poliuretano, mediante reacción de poliisocianatos con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato, caracterizado porque como compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato se usan los polieteralcoholes preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención.

Preferentemente se usa como catalizador en la etapa d) un catalizador DMC.

Los ejemplos de compuestos de aceites y/o grasas insaturados, naturales son aceite de ricino, aceite de pepitas de uva, aceite de comino negro, aceite de semillas de calabaza, aceite de semillas de borraja, aceite de soja, aceite de germen de trigo, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de cacahuete, aceite de hueso de albaricoque, aceite de semilla de pistacho, aceite de almendra, aceite de oliva, aceite de nuez de macadamia, aceite de aguacate, aceite de espinillo amarillo, aceite de sésamo, aceite de cáñamo, aceite de avellana, aceite de onagra, aceite de rosa mosqueta, aceite de cardo, aceite de nueces, aceite de palma, aceite de pescado, aceite de coco, aceite de resina, aceite de germen de maíz, aceite de semilla de lino. Se prefieren aceite de ricino, aceite de soja, aceite de palma, aceite de girasol y aceite de colza. Se prefieren especialmente aceite de soja, aceite de palma, aceite de girasol y aceite de colza, que se usan a escala técnica en particular también para la producción de biodiesel. Además de los aceites mencionados pueden usarse también aquellos aceites que se obtuvieron a partir de plantas modificadas mediante ingeniería genética y presentan otra composición de ácidos grasos.

La hidroformilación en la etapa a) puede realizarse según el procedimiento habitual y conocido. A este respecto se hace reaccionar un aceite natural insaturado, opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado, con gas de síntesis, es decir una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, habitualmente con presión y en presencia de un catalizador de cobalto de complejo de carbonilo de metal de transición, por ejemplo octacarbonilo de dicobalto $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, con formación de grupos aldehído alifáticos.

La reacción se realiza a de 10.000 kPa a 40.000 kPa, preferentemente a de 25.000 kPa a 30.000 kPa. La temperatura asciende a de 100 °C a 200 °C, preferentemente de 150 °C a 190 °C. La proporción en volumen de monóxido de carbono con respecto a hidrógeno se encuentra en los intervalos técnicamente habituales, preferentemente entre 40:60 y 60:40, en particular a aproximadamente 50:50.

Tras la reacción se desactiva el catalizador en la etapa b) y se elimina de la mezcla de reacción. La desactivación del catalizador se realiza preferentemente mediante adición de ácido e introducción de aire. A este respecto se produce una separación de fases. La fase orgánica se separa y se purifica, se lava preferentemente con agua. La fase orgánica así tratada se hidrogena en la etapa c). También esto se realiza según procedimientos habituales y

- 5 conocidos. Para ello se hace reaccionar la fase orgánica purificada de la etapa b), preferentemente en presencia de un disolvente adecuado, con hidrógeno. Para ello se hace reaccionar la fase orgánica, preferentemente tras adición de agua en una cantidad del 5-10 % en peso, a una presión de 5000 kPa a 30000 kPa, en particular de 15000 kPa a 30000 kPa y a una temperatura de 50 °C a 250 °C, en particular de 100 °C a 150 °C en presencia de catalizadores de hidrogenación. Como catalizadores de hidrogenación pueden usarse los catalizadores heterogéneos habituales. Preferentemente se usan catalizadores que contienen níquel. Los catalizadores pueden contener aparte de níquel aún otros metales, por ejemplo cobalto, cobre, molibdeno, paladio o platino. La hidrogenación se realiza preferentemente en el lecho sólido.
- 10 Tras la hidrogenación se separa el agua producida y eventualmente el disolvente y, siempre que sea necesario, se purifica el producto.
- El producto así obtenido se hace reaccionar en otra etapa de procedimiento con óxidos de alquileo.
- 15 La reacción con los óxidos de alquileo se realiza habitualmente en presencia de catalizadores. Según esto pueden usarse en principio todos los catalizadores de alcoxilación, por ejemplo hidróxidos de metal alcalino o ácidos de Lewis. Preferentemente se usan sin embargo compuestos de cianuro de metal múltiple, los denominados catalizadores DMC.
- Los catalizadores DMC usados se conocen en general y se han descrito por ejemplo en los documentos EP 654 302, EP 862 947 y WO 00/74844.
- 20 La reacción con óxidos de alquileo se realiza habitualmente con una concentración de DMC de 10 - 1000 ppm, con respecto al producto final. De manera especialmente preferente se realiza la reacción con una concentración de DMC de 20 - 200 ppm. De manera muy especialmente preferente se realiza la reacción con una concentración de DMC de 50 - 150 ppm.
- Como óxidos de alquileo pueden usarse todos los óxidos de alquileo conocidos, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno. En particular se usan como óxidos de alquileo, óxido de etileno, óxido de propileno y mezclas de los compuestos mencionados.
- 25 Los aceites naturales hidroformilados e hidrogenados de la etapa de procedimiento c) pueden hacerse reaccionar preferentemente únicamente con los óxidos de alquileo.
- 30 Sin embargo es también posible realizar la reacción con los óxidos de alquileo en presencia de los denominados co-iniciadores. Como co-iniciadores pueden usarse preferentemente alcoholes, tales como alcoholes de funcionalidad superior, en particular alcoholes de azúcar, por ejemplo sorbitol, hexitol y sacarosa, en la mayoría de los casos sin embargo alcoholes difuncionales y/o trifuncionales o agua, o bien como sustancia individual o como mezcla de al menos 2 de los co-iniciadores mencionados. Los ejemplos de sustancias iniciadoras difuncionales son etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, butanodiol-1,4 y pentanodiol-1,5. Los ejemplos de sustancias iniciadoras trifuncionales son trimetilolpropano, pentaeritritol y en particular glicerina. Las sustancias iniciadoras pueden usarse también en forma de alcoxilatos, en particular aquéllos con un peso molecular M_n en el intervalo de 35 62 g/mol a 15000 g/mol. En principio es posible según esto también el uso de aceite de ricino o aceite de ricino alcoxilado.
- 40 La adición de los óxidos de alquileo en la preparación de los polieteralcoholes usados para el procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse según los procedimientos conocidos. Así es posible que para la preparación de los polieteralcoholes se use únicamente un óxido de alquileo. Con el uso de varios óxidos de alquileo es posible una denominada adición a modo de bloque, en la que los óxidos de alquileo se adicionan de manera individual sucesivamente o una denominada adición estadística, en la que los óxidos de alquileo se dosifican conjuntamente. También es posible en la preparación de los polieteralcoholes incorporar secciones tanto a modo de bloque como estadísticas en la cadena de poliéter. Además son posibles secciones a modo de gradiente o alternas.
- 45 Preferentemente se usan para la preparación de espumas blandas de bloque de poliuretano polieteralcoholes con un alto contenido en grupos hidroxilo secundarios y un contenido en unidades de óxido de etileno en la cadena de poliéter de como máximo el 30 % en peso, con respecto al peso del polieteralcohol. Preferentemente, estos polieteralcoholes tienen en el extremo de la cadena un bloque de óxido de propileno. Para la preparación de espumas blandas moldeables de poliuretano se usan en particular polieteralcoholes con un alto contenido en grupos hidroxilo primarios y un bloque terminal de óxido de etileno en una cantidad de < 10 % en peso, con respecto al peso del polieteralcohol.
- 50 En una forma de realización especial de la adición de mezclas de al menos dos óxidos de alquileo puede variarse la proporción de los óxidos de alquileo uno con respecto a otro durante la adición, tal como se describe en el documento DE 199 60 148 A1 y en el documento DE 10 2004 047 524 A1.
- 55 La adición de los óxidos de alquileo se realiza en las condiciones habituales, es decir a temperaturas en el intervalo de 60 °C a 180 °C, preferentemente entre 90 °C y 140 °C, en particular entre 100 °C y 130 °C y presiones en el

intervalo de 0 kPa a 2000 kPa, preferentemente en el intervalo de 0 kPa a 1000 kPa y en particular en el intervalo de 0 kPa a 500 kPa. La mezcla de sustancia iniciadora y catalizador DMC puede tratarse previamente antes del inicio de la dosificación de los óxidos de alquileo de acuerdo con la enseñanza del documento WO 98/52689 mediante destilación.

- 5 En otra forma de realización, por ejemplo descrita en el documento DD 203734/735, además de los óxidos de alquileo se dosifican durante la síntesis uno o varios otros alcoholes iniciadores que pueden ser idénticos a los dispuestos anteriormente o distintos a éstos.

En otra forma de realización, el procedimiento puede ser uno continuo.

- 10 Tras finalizar la adición de los óxidos de alquileo se procesa el polieteralcohol según procedimientos habituales, separándose los óxidos de alquileo que no han reaccionado así como partes constituyentes ligeramente volátiles, habitualmente mediante destilación, destilación con vapor de agua o con gas y u otros procedimientos de desodorización. En caso necesario puede realizarse también una filtración.

El catalizador DMC puede permanecer tras la reacción en el producto.

- 15 Los polieteralcoholes de la etapa de procedimiento d) tienen preferentemente una funcionalidad promedio de 2 a 4, en particular de 2 a 3 y un índice de hidroxilo en el intervalo entre 20 mg de KOH/g y 70 mg de KOH/g, preferentemente entre 20 mg de KOH/g y 60 mg de KOH/g.

Tal como se ha descrito anteriormente se usan los polieteralcoholes para la preparación de poliuretanos, en particular espumas blandas de poliuretano.

- 20 La preparación de las espumas blandas de poliuretano de acuerdo con la invención puede realizarse igualmente según procedimientos habituales y conocidos mediante reacción de los polieteralcoholes con poliisocianatos.

A los compuestos de partida usados para el procedimiento de acuerdo con la invención puede añadirse en particular lo siguiente:

- 25 como poliisocianatos pueden usarse para el procedimiento de acuerdo con la invención todos los isocianatos con dos o más grupos isocianato en la molécula. A este respecto pueden usarse tanto isocianatos alifáticos, tales como hexametildiisocianato (HDI) o isoforondiisocianato (IPDI), o preferentemente isocianatos aromáticos, tales como toluilendiisocianato (TDI), difenilmetanodiisocianato (MDI) o mezclas de difenilmetanodiisocianato y polimetilénpolifenilpoliisocianatos (MDI bruto), preferentemente TDI y MDI, de manera especialmente preferente TDI. También es posible usar isocianatos que se modificaron mediante la incorporación de grupos uretano, uretdiona, isocianurato, alofanato, uretonimina y otros grupos, los denominados isocianatos modificados. Los prepolímeros preferentes son prepolímeros MDI con un contenido en NCO entre el 20 % y el 30 35 % o sus mezclas con polimetilénpolifenilpoliisocianatos (MDI bruto).

Los polieteralcoholes usados pueden usarse individualmente o en combinación con otros compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato.

- 35 Como compuesto con al menos dos átomos de hidrógeno activos, que pueden usarse junto con los polieteralcoholes usados, se tienen en consideración en particular poliesteralcoholes y preferentemente polieteralcoholes con una funcionalidad de 2 a 16, en particular de 2 a 8, preferentemente de 2 a 4 y un peso molecular promedio M_n en el intervalo de 400 g/mol a 20.000 g/mol, preferentemente de 1.000 g/mol a 8.000 g/mol.

- 40 Los polieteralcoholes que se usan eventualmente junto con los polieteralcoholes usados pueden prepararse según procedimientos conocidos, en la mayoría de los casos mediante adición catalítica de óxidos de alquileo, en particular óxido de etileno y/u óxido de propileno, a sustancias de partida con funcionalidad H, o mediante condensación de tetrahidrofurano. Como sustancias de partida con funcionalidad H se usan en particular alcoholes polifuncionales y/o aminas. Preferentemente se usan agua, alcoholes dihidroxilados, por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, o butanodiolos, alcoholes trihidroxilados, por ejemplo glicerina o trimetilolpropano, así como alcoholes de hidroxilación superior, tales como pentaeritritol, alcoholes de azúcar, por ejemplo sacarosa, glucosa o sorbitol.
- 45 Las aminas usadas preferentemente son aminas alifáticas con hasta 10 átomos de carbono, por ejemplo etilendiamina, dietilentriamina, propilendiamina, así como aminoalcoholes, tales como etanolamina o dietanolamina. Como óxidos de alquileo se usan preferentemente óxido de etileno y/u óxido de propileno, adicionándose con frecuencia al extremo de cadena un bloque de óxido de etileno en caso de polieteralcoholes que se usan para la preparación de espumas blandas moldeables de poliuretano. Como catalizadores en la adición de los óxidos de alquileo se usan en particular compuestos básicos, teniendo en este caso el hidróxido de potasio la mayor importancia técnica. Cuando el contenido en partes constituyentes insaturadas debe ser baja en los polieteralcoholes, pueden usarse como catalizadores para la preparación de estos polieteralcoholes también catalizadores DMC.

- 55 Para campos de uso determinados, en particular para aumentar la dureza de las espumas blandas de poliuretano pueden usarse conjuntamente también los denominados polioles modificados con polímero. Los polioles de este tipo

pueden prepararse por ejemplo mediante polimerización *in-situ* de monómeros etilénicamente insaturados, preferentemente estireno y/o acrilonitrilo, en polieteralcoholes. A los polieteralcoholes modificados con polímero pertenecen también polieteralcoholes que contienen dispersiones de poliurea, que se preparan preferentemente mediante reacción de aminas con isocianatos en polioles.

- 5 Para la preparación de espumas blandas y espumas integrales se usan en particular polieteralcoholes difuncionales y/o trifuncionales. Para la preparación de espumas duras se usan en particular polieteralcoholes que se preparan mediante adición de óxidos de alquileo a iniciadores tetrafuncionales o de funcionalidad superior, tales como alcoholes de azúcar o aminas aromáticas.

- 10 En una forma de realización especial pueden usarse para el aumento de la dureza adicionalmente grasas, aceites, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos con funcionalidad hidroxilo.

- 15 A los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno activos b) pertenecen también los agentes de alargamiento de cadena y de reticulación. Como agentes de alargamiento de cadena y de reticulación se usan preferentemente alcoholes 2-funcionales y 3-funcionales con pesos moleculares de 62 g/mol a 800 g/mol, en particular en el intervalo de 60 g/mol a 200 g/mol. Los ejemplos son etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, poli(óxidos de propileno) y poli(óxidos de etileno) de bajo peso molecular, tales como Lupranol® 1200, butanodiol-1,4, glicerina o trimetilolpropano. Como agentes de reticulación pueden usarse también diaminas, sorbitol, glicerina, alcanolaminas. En caso de que se usen agentes de alargamiento de cadena y de reticulación, asciende su cantidad a preferentemente hasta el 5 % en peso, con respecto al peso de los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno activos.

- 20 El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza en la mayoría de los casos en presencia de activadores, por ejemplo aminas terciarias o compuestos organometálicos, en particular compuestos de estaño. Como compuestos de estaño se usan preferentemente sales de estaño divalentes von ácidos grasos tales como dioctoato de estaño y compuestos de organoestaño tales como dilaurato de dibutilestaño.

- 25 Como agente expansor para la preparación de las espumas de poliuretano se usa preferentemente agua que reaccionar con los grupos isocianato con liberación de dióxido de carbono. Preferentemente se usa agua en una cantidad del 0,5 % al 6 % en peso, en particular preferentemente en una cantidad del 1,5 % al 5,0 % en peso. Conjuntamente con o en lugar de agua pueden usarse también agentes expansores de acción física, por ejemplo dióxido de carbono, hidrocarburos, tales como n-pentano, iso-pentano o ciclopentano, ciclohexano o hidrocarburos halogenados, tales como tetrafluoretano, pentafluoropropano, heptafluoropropano, pentafluorobutano, hexafluorobutano o dicloromonofluoroetano. La cantidad del agente expansor físico se encuentra a este respecto preferentemente en el intervalo entre el 1 % y el 15 % en peso, en particular del 1 % al 10 % en peso, la cantidad de agua se encuentra preferentemente en el intervalo entre el 0,5 % y el 10 % en peso, en particular del 1 % al 5 % en peso. De los agentes expansores físicos se prefiere dióxido de carbono que se usa preferentemente en combinación con agua.

- 35 Para la preparación de las espumas blandas de poliuretano pueden usarse habitualmente también estabilizadores así como coadyuvantes y/o aditivos.

Como estabilizadores se tienen en cuenta sobre todo polietersiloxanos, preferentemente polietersiloxanos solubles en agua. Estos compuestos están estructurados generalmente de modo que un copolímero de cadena larga de óxido de etileno y óxido propileno está unido con un resto polidimetilsiloxano.

- 40 La reacción se realiza eventualmente en presencia de coadyuvantes y/o aditivos tales como cargas, agentes reguladores de célula, compuestos tensioactivos y/o agentes ignífugos. Los agentes ignífugos preferentes son agentes ignífugos líquidos a base de halógeno y fósforo, tales como fosfato de tricloropropilo, fosfato de tricloroetilo y agentes ignífugos libres de halógeno tales como Exolit® OP 560 (Clariant International Ltd).

- 45 Otras indicaciones con respecto a los materiales de partida, catalizadores así como coadyuvantes y aditivos usados se encuentran por ejemplo en *Kunststoff-Handbuch*, volumen 7, Polyurethane, Carl-Hanser-Verlag Múnich, 1ª edición 1966, 2ª edición, 1983 y 3ª edición, 1993.

Para la preparación de los poliuretanos se llevan a reacción los poliisocianatos orgánicos con los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno activos en presencia de los agentes expansores así como eventualmente de los catalizadores y coadyuvantes y/o aditivos.

- 50 En la preparación de los poliuretanos se ponen en contacto el isocianato y el componente polioli en la mayoría de los casos en una cantidad tal que la proporción de equivalencia de grupos isocianato con respecto a la suma de los átomos de hidrógeno activos asciende a de 0,7 a 1,25, preferentemente de 0,8 a 1,2.

- 55 La preparación de las espumas de poliuretano se realiza preferentemente según el procedimiento de tipo *one-shot*, por ejemplo con ayuda de la técnica de alta presión o baja presión. Las espumas pueden prepararse en moldes abiertos o cerrados metálicos o mediante la aplicación continua de la mezcla de reacción sobre trenes de cintas transportadoras para la generación de bloques de espuma.

Es especialmente ventajoso para la preparación de espumas blandas moldeables trabajar según el denominado procedimiento de dos componentes, en el que se preparan un componente polioliol y un componente isocianato y se espuman. Los componentes se mezclan preferentemente a una temperatura en el intervalo entre 15 °C y 90 °C, preferentemente de 20 °C a 60 °C y de manera especialmente preferente de 20 °C a 35 °C y se lleva al molde o sobre el tren de cintas transportadoras. La temperatura en el molde se encuentra en la mayoría de los casos en el intervalo entre 20 °C y 110 °C, preferentemente de 30 °C a 60 °C y de manera especialmente preferente de 35 °C a 55 °C.

Las espumas blandas de bloque pueden espumarse en instalaciones discontinuas o continuas, tales como por ejemplo según el procedimiento Planiblock, el procedimiento Maxfoam, el procedimiento Draka-Petzetakis y el procedimiento Vertifoam.

Las espumas blandas de poliuretano preparadas usando polieteralcoholes preparados por medio de catalizadores DMC se caracterizan en comparación con otros productos idénticos, en los que los polieteralcoholes usados se prepararon a partir de aceites y grasas hidroformiladas e hidrogenadas por medio de catalizadores básicos, por un olor claramente reducido, valores de nebulización claramente reducidos así como una formación de fisuras significativamente reducida, así como deformación residual frente a la presión mejorada, antes y tras el envejecimiento. Además, las espumas de acuerdo con la invención presentan un carácter abierto de la célula mayor, lo que se muestra por ejemplo en una elevada permeabilidad al aire.

El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de polieteralcoholes ofrece por un lado la ventaja de que pueden usarse las grasas que pueden obtenerse comercialmente tales como aceite de soja, aceite de girasol, aceite de colza o también aceite de palma, que están disponibles en grandes cantidades en el mercado mundial. Por otro lado, de manera condicionada por el proceso de preparación, por la variación de las condiciones de reacción, tales como la presión, temperatura, el tipo y la cantidad de catalizador y/o la duración de la reacción o el tiempo de permanencia pueden ajustarse de manera dirigida las funcionalidades de las grasas y por consiguiente también las funcionalidades finales de los polioliol resultantes tras la adición posterior de óxidos de alquileo y pueden adaptarse para la propiedad deseada en la espuma blanda de poliuretano.

En comparación con el uso de grasas naturales con funcionalidad hidroxilo para la adición de óxidos de alquileo, que se han preparado a través de una epoxidación de los dobles enlaces en la grasa con posterior apertura de anillo/hidrólisis del anillo epoxidico, tal como se ha descrito en los documentos JP 2005320431 y WO 2006/047436, el procedimientos de acuerdo con la invención tiene igualmente ventajas. Así el uso de grasas epoxidadas/de anillo abierto en comparación con el uso de grasas hidroformiladas/hidrogenadas tiene el inconveniente de que los grupos epóxido no hidrolizados no pueden reaccionar conjuntamente en la adición de óxidos de alquileo. Esto puede conducir a una reticulación reforzada del polieteralcohol y a una amplia distribución del peso molecular y por consiguiente a altas viscosidades, lo que repercute de manera desventajosa en la procesabilidad y en las propiedades mecánicas en la espuma blanda de poliuretano resultante. Además, el proceso de preparación de productos alcóxilados a base de hidroxigrasas epoxidadas/de anillo abierto está asociado a costes de fabricación más altos, dado que en el proceso de epoxidación se usan materias primas corrosivas para los tipos de acero habituales que exigen correspondientes materiales de reactor caros.

La invención se explicará en más detalle en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1 (aceite de soja): hidroformilación e hidrogenación posterior

Se hicieron reaccionar 750 g de glicérido de aceite de soja de manera discontinua en un autoclave con el 0,13 % en peso de octacarbonilo de dicobalto como catalizador con adición de 75 g de agua a 160 °C y con una presión de gas de síntesis de 28.000 kPa con una proporción de mezcla de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono de 1:1 durante 10 horas. El consumo de gas de síntesis, que puede identificarse por una reducción de la presión en el autoclave se complementó mediante prensado posterior. Tras la distensión del autoclave, se liberó la descarga de reacción con ácido acético al 10 % en peso del catalizador de cobalto de manera oxidativa mediante introducción de aire. La fase de producto orgánica producida se separó, se lavó con agua, se separó de la fase acuosa y se hidrogenó con níquel Raney a 125 °C y una presión de hidrógeno de 28.000 kPa durante 10 h. La descarga de reacción presentaba los siguientes parámetros:

índice de yodo: 2,5 yodo/100 g
 índice de CO: 7 mg de KOH/g
 índice de OH: 136 mg de KOH/g
 índice de SZ: 1,6 mg de KOH/g

Ejemplo 2 (aceite de colza): hidroformilación e hidrogenación posterior

Se hicieron reaccionar 750 g de glicérido de aceite de colza de manera discontinua en un autoclave con el 0,13 % en peso de octacarbonilo de dicobalto como catalizador con adición de 75 g de agua a 160 °C y con una presión de gas de síntesis de 28.000 kPa con una proporción de mezcla de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono de 1:1 durante 10 horas. El consumo de gas de síntesis, que puede identificarse por una reducción de la presión en el autoclave, se complementó mediante prensado posterior. Tras la distensión del autoclave se liberó la descarga de

reacción con ácido acético al 10 % en peso del catalizador de cobalto de manera oxidativa mediante introducción de aire. La fase de producto orgánica producida se separó, se lavó con agua, se separó de la fase acuosa y se hidrogenó con níquel Raney a 125 °C y una presión de hidrógeno de 28.000 kPa durante 10 h. La descarga de reacción presentaba los siguientes parámetros:

- 5 índice de yodo: 3,5 yodo/100 g
 índice de CO: 5 mg de KOH/g
 índice de OH: 140 mg de KOH/g
 índice de SZ: 2,1 mg de KOH/g

Ejemplo 3 (aceite de girasol): hidroformilación e hidrogenación posterior

- 10 Se hicieron reaccionar 750 g de glicérido de aceite de girasol de manera discontinua en un autoclave con el 0,13 % en peso de octacarbonilo de dicobalto como catalizador con adición de 75 g de agua a 160 °C y con una presión de gas de síntesis de 28.000 kPa con una proporción de mezcla de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono de 1:1 durante 10 horas. El consumo de gas de síntesis, que puede identificarse por una reducción de la presión en el autoclave, se complementó mediante prensado posterior. Tras la distensión del autoclave se liberó la descarga de reacción con ácido acético al 10 % en peso del catalizador de cobalto de manera oxidativa mediante introducción de aire. La fase de producto orgánica producida se separó, se lavó con agua, se separó de la fase acuosa y se hidrogenó con níquel Raney a 125 °C y una presión de hidrógeno de 28.000 kPa durante 10 h. La descarga de reacción presentaba los siguientes parámetros:

- 15 índice de yodo: 1,2 yodo/100 g
 índice de CO: 5 mg de KOH/g
 índice de OH: 120 mg de KOH/g
 índice de SZ: 2,5 mg de KOH/g

Ejemplo 4: preparación de un polieteralcohol a partir del producto del ejemplo 1 por medio de catálisis con DMC

- 25 Se mezclaron 700 g del aceite de soja con funcionalidad hidroxilo preparado en el ejemplo 1 en un reactor de recipiente agitador de 5 litros con 3,3 g de una suspensión al 5,97 % de un hexacianocobaltato de cinc y se deshidrataron a 130 °C y un vacío de aproximadamente 4 kPa durante 30 min. A continuación se dosificaron 261 g de óxido de propileno y se esperó al arranque de la reacción, lo que pudo distinguirse por un aumento de la temperatura breve y una rápida reducción de la presión del reactor. A continuación se dosificaron a la misma temperatura 1651 g de una mezcla de 1390 g de óxido de propileno y 261 g de óxido de etileno en un espacio de tiempo de 1,5 horas. Tras alcanzar una presión del reactor constante se separaron por destilación a vacío los monómeros que no habían reaccionado y otras partes constituyentes volátiles y se evacuó el producto. El polieteralcohol no se procesó a través de una columna de desodorización adicional.

El polieteralcohol incoloro obtenido tenía los siguientes valores característicos:

- | | | |
|----|-----------------------|-------------------|
| 35 | índice de hidroxilo | 52 mg de KOH/g |
| | índice de acidez | 0,048 mg de KOH/g |
| | contenido en agua | 0,01 % |
| | viscosidad (25 °C) | 530 mPa·s |
| | índice de color Pt/Co | 56 |
| 40 | alcalinidad | <1 ppm |
| | M _w | 3256 g/mol |
| | polidispersidad D | 1,56 |
| | olor: | 1,3 |

Ejemplo 5: preparación de un polieteralcohol a partir del producto del ejemplo 2 por medio de catálisis con DMC

- 45 Se mezclaron 680 g del aceite de colza con funcionalidad hidroxilo preparado en el ejemplo 2 en un reactor de recipiente agitador de 5 litros con 3,2 g de una suspensión al 5,97 % de un hexacianocobaltato de cinc y se deshidrataron a 130 °C y un vacío de aproximadamente 4 kPa durante 30 min. A continuación se dosificaron 254 g de óxido de propileno y se esperó al arranque de la reacción, lo que pudo distinguirse por un aumento de la temperatura breve y una rápida reducción de la presión del reactor. A continuación se dosificaron a la misma temperatura 1603 g de una mezcla de 1349 g de óxido de propileno y 254 g de óxido de etileno en un espacio de tiempo de 1,5 horas. Tras alcanzar una presión del reactor constante se separaron por destilación a vacío los monómeros que no habían reaccionado y otras partes constituyentes volátiles y se evacuó el producto. El polieteralcohol no se procesó a través de una columna de desodorización adicional.

- 55 El polieteralcohol incoloro obtenido tenía los siguientes valores característicos:

5	índice de hidroxilo	51 mg de KOH/g
	índice de acidez	0,005 mg de KOH/g
	contenido en agua	0,01 %
	viscosidad (25 °C)	593 mPa·s
	índice de color Pt/Co	31
	alcalinidad	< 1 ppm
	M _w	3288 g/mol
	polidispersidad D	1,61
	olor:	1,5

10 **Ejemplo 6: preparación de un polieteralcohol a partir del producto del ejemplo 3 por medio de catálisis con DMC**

15 Se mezclaron 728 g del aceite de girasol con funcionalidad hidroxilo preparado en el ejemplo 3 en un reactor de recipiente agitador de 5 litros con 3,4 g de una suspensión al 5,97 % de un hexacianocobaltato de cinc y se deshidrataron a 130 °C y un vacío de aproximadamente 4 kPa durante 30 min. A continuación se dosificaron 271 g de óxido de propileno y se esperó al arranque de la reacción, lo que pudo distinguirse por un aumento de la temperatura breve y una rápida reducción de la presión del reactor. A continuación se dosificaron a la misma temperatura 1716 g de una mezcla de 1444 g de óxido de propileno y 272 g de óxido de etileno en un espacio de tiempo de 1,5 horas. Tras alcanzar una presión del reactor constante se separaron por destilación a vacío los monómeros que no habían reaccionado y otras partes constituyentes volátiles y se evacuó el producto. El polieteralcohol no se procesó a través de una columna de desodorización adicional.

20 El polieteralcohol incoloro obtenido tenía los siguientes valores característicos:

25	índice de hidroxilo	49 mg de KOH/g
	índice de acidez	0,041 mg de KOH/g
	contenido en agua	0,01 %
	viscosidad (25 °C)	602 mPa·s
	índice de color Pt/Co	35
	alcalinidad	< 1 ppm
	M _w	3151 g/mol
30	polidispersidad D	1,74
	olor:	1,4

Los siguientes valores característicos se han determinado según las normas, procedimientos de prueba internos o procedimientos de medición mencionados:

35	contenido en agua en % en peso:	DIN 51777
	índice de hidroxilo en mg de KOH/g	DIN 53240
	índice de acidez en mg de KOH/g	DIN EN ISO 3682
	viscosidad (25 °C): en mPa·s	DIN 51 550
	índice de color Pt/Co:	DIN ISO 6271
	índice de yodo en g de I ₂ /100 g	DIN 53241
40	índice de CO en mg de KOH/g	DIN 53173
	alcalinidad en ppm:	por titulación
	M _n en g/mol:	promedio en número del peso molecular determinado por medio de cromatografía de permeación en gel
45	polidispersidad D = M _w /M _n	determinada por medio de cromatografía de permeación en gel
	olor:	procedimiento de prueba PPU 03/03-04 del 15.02.2002

Preparación de las espumas blandas de poliuretano

Los productos de partida mencionados en la tabla 1 se llevaron a reacción en las proporciones de cantidad expuestas en la tabla 1.

50 Todos los componentes excepto el isocianato Lupranat® T80A se combinaron en primer lugar mediante mezclado intensivo para dar un componente polioli. Después se añadió el Lupranat® T80 A con agitación y se vertió la mezcla de reacción en un molde abierto, en el que se espumó para dar la espuma de poliuretano. Los valores característicos de las espumas obtenidas están expuestos en la tabla 1.

Los siguientes valores característicos se han determinado según las normas, indicaciones de trabajo y prueba mencionados:

55	peso específico en kg/m ³	DIN EN ISO 845
	ácido ricinoleico cíclico VOC en ppm	PB VWL 709
	ácido ricinoleico cíclico FOG en ppm	PB VWL 709

ES 2 539 288 T3

(continuación)

5	permeabilidad al aire en dm ³ /min dureza al recalado, 40 % de deformación en kPa dureza a la penetración, 25 % de deformación dureza a la penetración, 40 % de deformación dureza a la penetración, 65 % de deformación dilatación en % según resistencia a la tracción en kPa elasticidad al rebote en %	DIN EN ISO 7231 DIN EN ISO 2439 DIN EN ISO 2439 DIN EN ISO 2439 DIN EN ISO 2439 DIN EN ISO 1798 DIN EN ISO 1798 DIN EN ISO 8307
10	deformación residual a la presión en % deformación a la compresión en húmedo (<i>Wet-Compression-Set</i>)	DIN EN ISO 3386 instrucciones de trabajo AA U10-131-041 del 06.02.02

La determinación de la deformación a la compresión en húmedo se realizó según las instrucciones de trabajo AA U10-131-041 del 06.02.02:

15 se determina la altura por medio de correderas de cuchillas o palpadores de cuchillas en un punto previamente marcado de las probetas de espuma con unas dimensiones de 50 mm x 50 mm x 25 mm. A continuación se disponen las probetas entre dos placas de compresión y se comprimen por medio de un dispositivo de compresión hasta la altura mediante piezas distanciadoras de 7,5 mm.

20 Inmediatamente después de la compresión se inicia el almacenamiento en el armario climatizado a 50 °C y con una humedad relativa del aire del 95 %. Tras 22 horas se retiran del dispositivo de compresión las probetas de espuma durante un corto período de tiempo y se almacenan provisionalmente en clima normal durante 30 minutos sobre una superficie con baja conducción térmica (bandeja). A continuación se determina la altura residual en los puntos marcados con el mismo dispositivo de medición.

La deformación a la compresión en húmedo se refiere a la deformación y se calcula tal como sigue:

25 **Deformación a la compresión en húmedo = $h_0 - h_R \cdot 100 / (h_0 - 7,5 \text{ mm})$ en %**

h_0 altura original en mm
 h_R altura residual de la probeta en mm

Tabla 1

	ejemplo 4/1	comparación 1	ejemplo 4/2	comparación 2
Lupranol® 2084		100,00		100,00
poliéter, de acuerdo con ejemplo 4	100,00		100,00	
Tegoamin® B 4900	1,00	1,00	1,00	1,00
Dabco® NE 500	0,20	0,20	0,30	0,30
Kosmos® EF	0,45	0,45	0,45	0,45
Kosmos® 54	0,15	0,15	0,15	0,15
agua (adicional)	3,80	3,80	2,30	2,30
Lupranat® T80A - índice	110	110	115	115
permeabilidad al aire en dm ³ /min	98	115	56	62
VOC en ppm	1	3	2	4
FOG en ppm	82	93	108	115
de esto Irganox 1135	80	92	105	113
peso específico en kg/m ³	25,8	26,1	37,3	38,5
resistencia a la tracción en kPa	131	156	107	115
dilatación en %	215	236	201	199
dureza al recalado, 40 % de deformación en kPa	3,5	3,2	3,4	3,7

ES 2 539 288 T3

(continuación)

	ejemplo 4/1	comparación 1	ejemplo 4/2	comparación 2
deformación residual a la presión en %	2,4	2,3	3,0	2,8
deformación a la compresión en húmedo	15,1	16,2	11,4	9,2
elasticidad de rebote en %	49	45	51	54
dureza a la penetración, 40 % de deformación	154	125	136	156
almacenamiento en caliente y húmedo según la norma DIN EN ISO 2240				
dureza al recalado, 40 % de deformación en kPa	-27	-31	-36	-53
resistencia a la tracción en kPa	-34	-43	-3	-28
dilatación en %	-9	-5	+10	+25
deformación residual a la presión en %	3,0	2,3	2,7	2,0

Tabla 2

	ejemplo 5/1	ejemplo 5/2	ejemplo 6/1	ejemplo 6/2
poliéster de acuerdo con ejemplo 5 y 6	100,00	100,00	100,00	100,00
Tegoamin [®] B 4900	1,00	1,00	1,00	1,00
Dabco [®] NE 500	0,20	0,20	0,30	0,30
Kosmos [®] EF	0,45	0,45	0,45	0,45
Kosmos [®] 54	0,15	0,15	0,15	0,15
agua (adicional)	3,80	2,30	3,80	2,30
Lupranat [®] T80A - índice	110	115	110	115
permeabilidad al aire en dm ³ /min	93	62	111	82
VOC en ppm	2	4	2	1
FOG en ppm	74	85	110	98
de esto Irganox 1135	69	78	105	92
peso específico en kg/m ³	26,3	25,5	34,2	36,3
resistencia a la tracción en kPa	128	146	116	109
dilatación en %	209	252	199	205
dureza al recalado, 40 % deformación en kPa	3,3	3,5	3,6	3,4
deformación residual a la presión en %	2,6	2,1	2,9	3,1
deformación a la compresión en húmedo	14,1	15,4	12,6	10,8
elasticidad de rebote en %	51	47	55	49
dureza a la penetración, 40 % de deformación	148	133	142	160

(continuación)

	ejemplo 5/1	ejemplo 5/2	ejemplo 6/1	ejemplo 6/2
almacenamiento en caliente y húmedo según la norma DIN EN ISO 2240				
dureza al recalado, 40 % de deformación en kPa	-15	-28	-32	-50
resistencia a la tracción en kPa	-32	-40	-28	-31
dilatación en %	-5	+8	-7	+12
deformación residual a la presión en %	2,7	2,9	2,5	3,1

Explicaciones con respecto a las tablas

- 5 Lupranol[®] 2084 polietanol con un índice de hidroxilo de 48 mg de KOH/g y una viscosidad de 600 mPa·s (BASF Akteingesellschaft)
- Dabco[®] NE 500: catalizador de amina que puede incorporarse (Air Products and Chemicals, Inc.)
- Kosmos[®] EF: catalizador de estaño que puede incorporarse (Degussa AG)
- Kosmos[®] 54: catalizador de metal que puede incorporarse (Degussa AG)
- 10 Tegostab[®] B 4900: estabilizador de silicona (Degussa AG)
- Lupranat[®] T80 A: mezcla de 2,4-/2,6-toluilendiisocianato en la proporción 80:20 (BASF Akteingesellschaft)

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polieteralcoholes, que comprende las etapas de
 - a) hacer reaccionar un aceite o una grasa naturales insaturados con una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un complejo de carbonilo de metal de transición del cobalto como catalizador,
 - b) desactivar y eliminar el catalizador,
 - c) hacer reaccionar la mezcla de la etapa b) con hidrógeno
 - d) hacer reaccionar el producto de la etapa c) con un óxido de alquileo en presencia de un catalizador.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** como catalizador en la etapa d) se usa un catalizador DMC.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** los aceites y las grasas naturales se seleccionan del grupo que contiene aceite de ricino, aceite de pepitas de uva, aceite de comino negro, aceite de semillas de calabaza, aceite de semillas de borraja, aceite de soja, aceite de germen de trigo, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de cacahuete, aceite de hueso de albaricoque, aceite de semilla de pistacho, aceite de almendra, aceite de oliva, aceite de nuez de macadamia, aceite de aguacate, aceite de espino amarillo, aceite de sésamo, aceite de cáñamo, aceite de avellana, aceite de onagra, aceite de rosa mosqueta, aceite de cardo, aceite de nueces, aceite de palma, aceite de pescado, aceite de coco, aceite de resina, aceite de germen de maíz, aceite de semilla de lino.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** los aceites y las grasas naturales se seleccionan del grupo que contiene aceite de ricino, aceite de soja, aceite de palma, aceite de girasol y aceite de colza.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** los aceites y las grasas naturales se seleccionan del grupo que contiene aceite de soja, aceite de palma, aceite de girasol y aceite de colza.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la etapa c) se realiza en presencia de un catalizador.