

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 753**

51 Int. Cl.:
C08G 63/85 (2006.01)
C08G 63/88 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04713883 .9**
96 Fecha de presentación: **24.02.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1603964**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.12.2005**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE POLIESTEROLES DE REACTIVIDAD REDUCIDA.**

30 Prioridad:
12.03.2003 DE 10311121

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.01.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
KREITSCHMANN, Mirko;
ROTERMUND, Udo y
FRITSCH, Peter

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 372 753 T3

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

DESCRIPCION

Procedimiento para la obtención de poliesteroles de reactividad reducida

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de poliesteroles mediante policondensación catalítica de ácidos dicarboxílicos/derivados de ácidos dicarboxílicos y sustancias H-funcionales bajo empleo de catalizadores de estaño con una reactividad reducida frente a isocianatos.

La obtención de poliesteroles y el empleo de tales productos en la química de poliuretanos son conocidos desde hace tiempo, y se describen frecuentemente. En la mayor parte de los casos, estos productos se obtienen mediante esterificado de ácidos dicarboxílicos y alcoholes polifuncionales. Se da una sinopsis global sobre la obtención de poliesteroles y su elaboración para dar poliuretanos (a continuación llamados también PUR), en especial espumas de PUR, a modo de ejemplo, en *Kunststoff-Handbuch*, tomo VII, "Polyurethane", 1ª edición 1966, editada por Dr. R. Vieweg y Dr. A. Höchtlen, y 2ª edición, 1983, así como 3ª edición, 1993, editada por Dr. G. Oertel, (editorial Carl Hanser, Munich).

La reacción habitual de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos, como ácido adípico o ácido ftálico, con alcoholes di- y/o trifuncionales, como etilenglicol y sus homólogos superiores, dietilenglicol, propilenglicol y sus homólogos superiores, dipropilenglicol, butanodiol, neopentilglicol, hexanodiol, trimetilolpropano o glicerina, en caso dado en presencia de catalizadores metálicos, conduce a poliesterpolioles con un amplio intervalo de peso molecular y aplicación.

Compuestos hidroxílicos, como poliesteroles, reaccionan con isocianatos bajo formación de PUR. En un intervalo de tiempo conveniente, la formación de polímeros y la obtención de productos transcurrirá con propiedades óptimas y sobre todo constante. En muchas aplicaciones es necesaria una velocidad de reacción definida entre polioles e isocianatos para la formación de propiedades de producto muy determinadas, o un proceso de elaboración reproducible. De este modo, una velocidad de reacción elevada puede conducir a un rápido aumento de la viscosidad (eventualmente a una solidificación del producto), lo que puede provocar dificultades en la elaboración (colapso por espuma en la zona de espuma blanda, solidificación de producto en la producción de TPU, tiempo de colada en el caso de elastómeros de colada). Para el fabricante es agravante que la reactividad de poliesteroles puede oscilar en dependencia del proceso de obtención y, por consiguiente, el proceso de elaboración se debe modificar frecuentemente en dependencia de la reactividad. En este caso, para el fabricante es más difícil de regular una reactividad demasiado elevada que una reactividad demasiado reducida. En el caso de una reactividad demasiado reducida, el proceso se puede ajustar fácilmente mediante adición de catalizadores de PUR conocidos.

Además es sabido que los catalizadores empleados para la aceleración del proceso de esterificación pueden influir sobre la reacción de PUR. Por consiguiente, para determinadas aplicaciones de PUR es necesario seleccionar una cantidad de catalizador reducida, lo que conduce, sin embargo, a tiempos de carga demasiado largos, o modificar la velocidad de reacción mediante aditivos. Para el ajuste de la velocidad de reacción entre compuestos con H activos e isocianato, según el estado de la técnica se pueden emplear inhibidores. Tales inhibidores se describen, a modo de ejemplo, en el manual de materiales sintéticos citados anteriormente, como ácido clorhídrico, cloruro de benzoilo y ácido p-toluenosulfónico. Compuestos que contienen P, como se describen en el artículo de B. Fortunato, A. Munari, P. Maresi y P. Monari en *Polymer* vol. 35, número 18, página 4006, pueden completar el catalizador de esterificado y por consiguiente retardar también la subsiguiente reacción de PUR. No obstante, los compuestos, ácidos en la mayor parte de los casos, pueden conducir a una reducción indeseable de la estabilidad a la hidrólisis del producto. Por consiguiente, en la DE-A-2451727, la DD 148882 y la DD 148460 se emplean aldehídos, cetonas, o bien β-dicetonas, para la reducción de la reactividad. No obstante, adiciones de tal tipo presentan frecuentemente una cierta volatilidad, y por consiguiente pueden contribuir al conocido fenómeno de empañamiento. Generalmente, las sustancias de bajo peso molecular pueden migrar también a la superficie, y contribuir en la misma a una reducción de las propiedades superficiales de PUR.

Otra posibilidad de reducción de la reactividad de poliesteroles consiste en desactivar los catalizadores de esterificado empleados mediante hidrólisis. De este modo, la DD 126276 describe un procedimiento para el ajuste de la reactividad mediante adición de un 0,001 a un 1,5 % en peso. En este procedimiento es desfavorable que, para algunas aplicaciones, es necesaria una eliminación de agua (inhibición de la reacción de espumado). Contenidos en agua elevados conducen además a una aceleración de la hidrólisis en el caso de almacenaje del poliesterol, y por consiguiente a una estabilidad al almacenaje reducida.

Por consiguiente, la invención tomaba como base la tarea de poner a disposición un procedimiento simple y económico que permitiera obtener poliesteroles con una reactividad reducida frente a isocianatos. En la obtención se alcanzarán períodos de carga reducidos. No se presentarán inconvenientes que se dan debido a la adición de aditivos, como reducción de la estabilidad al almacenaje, reducción de la estabilidad a la hidrólisis, efectos de migración, y efectos de color interferentes.

Sorprendentemente, este problema se solucionó poniéndose en contacto con oxígeno los poliesteres obtenidos mediante policondensación catalítica de ácidos dicarboxílicos/derivados de ácidos dicarboxílicos y sustancias H-funcionales bajo empleo de catalizadores de estaño, una vez concluida la reacción de esterificado.

5 Por consiguiente, es objeto de la invención un procedimiento para la obtención de poliesteres de reactividad reducida mediante policondensación catalítica de ácidos dicarboxílicos/derivados de ácidos dicarboxílicos y sustancias H-funcionales bajo empleo de catalizadores de estaño, que está caracterizado porque los poliesteres se ponen en contacto con oxígeno una vez concluida la reacción de esterificado.

Además son objeto de la invención los propios poliesteres obtenidos según este procedimiento, así como su empleo para la obtención de PUR.

10 Era sorprendente e imprevisible de cualquier modo que la reactividad del poliester frente a isocianatos se pudiera reducir mediante la puesta en contacto con oxígeno, en especial oxígeno ambiental, sin hidrólisis previa del catalizador organometálico.

Más bien sería de esperar conseguir una reducción de la reactividad del poliéster sólo mediante hidrólisis del catalizador disuelto de manera homogénea.

15 Mediante la puesta en contacto de la mezcla de reacción con oxígeno, y la reducción de la reactividad de poliester frente a isocianatos, que acompaña a la misma, se estableció la posibilidad de trabajar con contenidos en catalizador elevados en el proceso de obtención de poliesteres, y obtener de este modo períodos de carga más cortos. Los poliesteres acabados presentan simultáneamente contenidos en metal reducidos, lo que es deseable en el empleo en la obtención de PUR en muchos campos de aplicación. De este modo se sospecha que algunos compuestos de estaño son nocivos para la salud.

20 Los poliesteres obtenidos conforme al procedimiento según la invención presentan una reactividad reducida frente a isocianatos, pero no los citados inconvenientes, como reducción de la estabilidad al almacenaje, reducción de la estabilidad a la hidrólisis, efectos de migración y efectos de color interferentes. Mediante la reducción de la reactividad de poliester se facilita al fabricante el ajuste de parámetros de proceso óptimos. Se consigue una calidad de producto mejorada y constante en la elaboración.

25 La obtención de poliesteres según la invención se efectúa mediante policondensación catalítica de ácidos dicarboxílicos/derivados de ácidos dicarboxílicos y sustancias H-funcionales, preferentemente a temperaturas de 150 a 280°C, en especial de 200 a 250°C, en el caso de empleo de catalizadores de Sn bajo presión normal, o bien vacío. En caso necesario, mediante introducción de gases propulsores, como nitrógeno, se puede efectuar la separación del agua de reacción.

30 Como sustancias de empleo para el procedimiento según la invención sirven ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos, o bien derivados de ácidos dicarboxílicos, como por ejemplo anhídridos de ácido dicarboxílico, y preferentemente alcoholes di-, trifuncionales y/o de funcionalidad elevada.

35 Como ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos se emplean, a modo de ejemplo, ácido adípico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico, estos últimos en la mayor parte de los casos en forma de sus anhídridos, además también ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido acelaico y/o ácido sebáico, y otros. Preferentemente se emplean ácido adípico, ácido isoftálico, ácido ftálico y tereftálico como ácidos puros y/o como anhídridos y/o derivados de estos ácidos. Los compuestos se pueden emplear aislados, como cualquier mezcla entre sí, o en mezcla con otros ácidos aromáticos y/o alifáticos.

40 Las sustancias H-funcionales se emplean, referido a los ácidos dicarboxílicos/derivados de ácido dicarboxílico empleados, preferentemente en un exceso molar de 1,01 : 1 a 5 : 1, preferentemente 1,03 : 1 a 2 : 1, para obtener poliesteres con grupos hidroxilo terminales.

45 Como sustancias H-funcionales se emplean sobre todo alcoholes alifáticos, como etilen-, propilenglicoles, o bien glicoles de cadena más elevada, diglicoles y/o polioles, en especial polieterpolioles, poliesterpolioles, o bien polieteresterpolioles. Estos se pueden emplear aislados o como cualquier mezcla de varios alcoholes entre sí, o también con alcoholes trifuncionales y/o de funcionalidad más elevada y/o polioles, como por ejemplo trimetilolpropano, o bien glicerina.

50 Como sustancias H-funcionales se pueden emplear también aminas, como por ejemplo alquil- o arilaminas, o también compuestos alifáticos y/o aromáticos, que contienen varios grupos amino, como por ejemplo etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina y tetraetilenpentaamina.

De modo especialmente preferente se emplean glicoles, glicerina, trimetilolpropano y/o pentaeritrita.

La reacción se acelera bajo empleo de catalizadores de estaño habituales para el esterificado. En este caso, según la invención se emplean preferentemente compuestos de Sn (II), como por ejemplo 2-etilhexanoato de estaño (II), SnCl₂ y son, pero también compuestos de Sn (IV), como por ejemplo dilaurato de dibutilestaño (DBTL).

5 El procedimiento según la invención se muestra especialmente ventajoso en el caso de empleo de catalizadores de estaño (II), en una variante especialmente preferente del procedimiento se emplean 2-etilhexanoato de estaño (II) o cloruro de estaño (II).

10 Según el estado de la técnica, la cantidad de catalizadores de estaño añadidos asciende habitualmente a 0,01 hasta 1000 ppm, en especial 0,1 a 50 ppm, referido respectivamente al poliésterol acabado. Conforme al procedimiento según la invención se puede reducir la reactividad de poliésteroles catalizados, lo que conduce a una elaborabilidad mejorada en determinados procedimientos de obtención de PUR. Por consiguiente, conforme al procedimiento según la invención emplear concentraciones de catalizador más elevadas, lo que acelera la reacción y acorta los ciclos de reacción. Según la invención se emplean ventajosamente hasta 1000 ppm, de modo especialmente preferente 1 a 1000 ppm de catalizador.

15 Según la invención, la reactividad de poliésteroles frente a isocianatos se reduce poniéndose en contacto con oxígeno los poliésteroles una vez concluida la reacción de esterificado.

En este caso, el oxígeno se puede emplear como oxígeno puro o en mezcla con otros gases, como nitrógeno u otros gases inertes, como helio, neón o argón.

20 Preferentemente se emplea oxígeno del aire. El contacto del aire se puede garantizar, a modo de ejemplo, mediante introducción de aire a presión seco, introducción de una mezcla de aire pobre, o mediante almacenaje de la mezcla de poliésteroles al aire. El oxígeno se absorbe entonces a través de la interfase poliésterol/aire. Se entiende por aire pobre mezclas de gas inerte-aire con un contenido en oxígeno que es más reducido que el del aire. El contenido en oxígeno es preferentemente menor que un 12 % en volumen. El gas inerte es nitrógeno en la mayor parte de los casos.

La puesta en contacto de poliésterol con oxígeno, o bien sus mezclas o el aire, se efectúa ventajosamente

25 * en el reactor de poliéster durante la reacción de transformación, preferentemente una vez concluida la fase de vacío (variante 1), y/o

* en el tanque de almacenaje del poliésterol acabado por el fabricante o por el cliente (variante 2) y/o

30 * en los camiones cisterna, que se emplean para el transporte de poliésteroles, en especial en la descarga de camiones cisterna con aire a presión seco (variante 3).

La variante 1 tiene la ventaja de poder utilizar dispositivos presentes de un reactor de poliéster para la introducción de gases, que están presentes por regla general. La alimentación de oxígeno se puede efectuar alternativamente de manera especialmente sencilla mediante la ruptura del vacío con oxígeno ambiental.

35 La variante 2 tiene la ventaja de que la absorción de aire en la interfase polioliol/aire se puede efectuar en el tanque de almacenaje. No son necesarios dispositivos adicionales para la introducción de gases. Se puede prescindir de un inertizado costoso del tanque. Mediante un entremezclado del contenido del tanque, por ejemplo mediante agitación o circulación, se puede aumentar la absorción de aire, y por consiguiente regular la reducción de la reactividad.

La variante 3 tiene la ventaja de poder utilizar las instalaciones necesarias para la descarga del camión cisterna para la introducción de oxígeno.

40 En dependencia de la valencia del catalizador de estaño empleado, así como de la concentración y cantidad de oxígeno ambiental o mezcla de aire puesta en contacto con el polioliol, la reactividad del poliésterol se puede reducir en diferente medida. El grado exacto de reducción dependerá en la práctica de temperatura de almacenaje, tiempo de exposición de poliésterol al aire, así como del grado de entremezclado del contenido de tanque o reactor, y se ajustará individualmente en dependencia de las condiciones predominantes en la práctica.

45 El procedimiento según la invención se muestra especialmente ventajoso si la puesta en contacto de poliésterol con aire se efectúa mediante su introducción en forma de aire prensado o aire pobre desecado (variante A) y/o mediante absorción de oxígeno mediante almacenaje de poliésterol bajo condiciones atmosféricas (variante B).

5 En una forma preferente de ejecución de la variante A, el oxígeno se introduce en forma de aire prensado, aire pobre o una mezcla de oxígeno y un gas inerte. El tiempo de introducción asciende a 1 hasta 1500 minutos, ventajosamente 5 a 500 minutos, y de modo especialmente preferente 15 a 350 minutos. Una vez concluida la puesta en contacto con oxígeno, entre el final de la introducción y la elaboración subsiguiente para dar PUR se dará un intervalo de tiempo de al menos 1 minuto, ventajosamente de al menos 15 minutos, y de modo especialmente preferente de al menos 60 minutos.

10 En una ejecución preferente de la variante B, el almacenaje de poliesterol al aire se efectúa al menos 5 minutos, ventajosamente al menos 15 minutos, y de modo especialmente preferente al menos 60 minutos. Si el poliesterol según la invención se maneja según variante B, la elaboración subsiguiente para dar poliuretano se puede efectuar inmediatamente.

Los poliesteres obtenidos según la invención se pueden almacenar tras la puesta en contacto con oxígeno en estado líquido a al menos 40°C, preferentemente de 50 a 95°C.

15 De manera clásica, el almacenaje subsiguiente se efectúa bajo vacío o bajo N₂. También se puede efectuar bajo oxígeno (mezclas) o aire. No obstante, antes del paso de elaboración de poliesterol para dar poliuretano se recomienda desgasificar el poliesterol, ya que al oxígeno se asigna una acción nociva en la elaboración para dar poliuretano a temperaturas más elevadas.

Los poliesteres obtenidos según la invención se pueden someter además a un tratamiento subsiguiente habitual en caso necesario.

20 Los poliesteres según la invención están caracterizados porque presentan una reactividad frente a isocianatos más reducida que poliesteres relativamente catalizados, que no se sometieron al tratamiento según la invención.

Los poliesteres según la invención están caracterizados además porque, tras el tratamiento según la invención de poliesterol con oxígeno/aire, el contenido en estaño del poliesterol, identificable con polarografía, es menor que el contenido en estaño que es identificable con ICP-AAS (inductively coupled plasma atomic absorption spectroscopy) o RFA (Röntgen-Fluoreszenz-Analyse).

25 Compuestos de Sn (II), como SnCl₂ u octoato de Sn (II), así como compuestos de Sn (IV), como DBTL, se pueden transformar en una forma iónica mediante ácidos fuertes, y se identifican cuantitativa y cualitativamente por medio del método de polarografía. Conforme al tratamiento de poliesteres catalizados con estaño según la invención se efectúa probablemente una oxidación del catalizador de la especie Sn (II) a la especie Sn (VI), y en el caso de reacción subsiguiente con trazas de agua (hidrólisis) se forman agregados que constituyen precursores de SnO₂.

30 Compuestos de Sn (IV) se pueden agregar igualmente bajo las condiciones descritas según la invención. Estos agregados ya no se pueden transformar en una forma iónica, y ya no se pueden detectar por medio de polarografía. El contenido en estaño total, que se determina con los métodos de ICP-AAS o RFA, permanece aproximadamente igual antes y después de la introducción de aire ya que estos métodos no son sensibles al estado de oxidación de estaño, sino sólo a la cantidad total de estaño. Por consiguiente, según la invención, el contenido en estaño identificado por medio de polarografía se sitúa por debajo del contenido en estaño determinado con ICP-AAS, o bien RFA.

40 Catalizadores de Sn (IV), como dilaurato de dibutilestaño u óxido de dibutilestaño, pierden su actividad polarográfica de manera sensiblemente más lenta que los catalizadores de Sn (II), una vez efectuada la puesta en contacto con oxígeno/aire según la invención. Compuestos de dialquilestaño se pueden agregar esencialmente sólo para dar cadenas de polímero, y no para dar objetos tridimensionales. Por lo tanto, entre los contenidos en estaño identificados con polarografía y con ICP-AAS, AES (atomic emission spectroscopy) o RFA, se presenta una diferencia más reducida. Por consiguiente, tales catalizadores no son tan apropiados para la obtención de poliesteres que presentan una reactividad reducida frente a isocianatos.

La solución básica empleada en la polarografía, así como el ajuste de instalaciones, se describe a continuación.

45 Determinación polarográfica de catalizadores de estaño

Instalaciones:

- procesador VA 746 con nivel VA 694, firma Metrohm
- electrodo: MME como electrodo de gota de mercurio (MDE)
- electrodo de referencia: Ag/AgCl

- clave electrolítico: LiCl saturado en etanol

Disolución básica

Determinación del contenido en estaño de poliesteroles catalizados con estaño (II)

- 5
- 0,2 moles de ácido metanosulfónico en una mezcla de tolueno/metanol (1:1 % en vol/% en vol),
 - disolución standard de catalizador de estaño (II) puro, por ejemplo 2-etilhexanoato de estaño (II), en etanol, concentración corresponderá aproximadamente al décuplo del contenido de muestra a esperar.

Determinación del contenido en estaño de poliesteroles catalizados con estaño (IV)

- 10
- 0,2 moles de ácido metanosulfónico en una mezcla de dimetilformamida (DMF)/agua (90 : 10 % en vol/% en vol),
 - disolución standard de catalizador de estaño (IV) puro, por ejemplo dilaurato de dibutilestaño, en DMF/agua (9 : 1), la concentración corresponderá aproximadamente al décuplo del contenido de muestra a esperar.

15 Condiciones de medida

Differential-Puls-Polarographie (polarografía DP), correspondiente a ajustes básicos en VA 746 para el método DP.

Puesta en práctica

20 En el recipiente de polarografía se disponen 10 ml de disolución básica. En un matraz aforado de 25 ml se pesan 2,5 g de muestra de poliesterol a 1 mg exactamente, y se disuelven en una mezcla 1 : 1 (% en vol/% en vol) de tolueno y metanol, y se enrasa hasta la marca.

25 Se pipetea 10 ml de esta disolución en el recipiente de polarografía a la disolución básica. Tras la ventilación con nitrógeno (5 min) se registra el polarograma en la zona de -100 a -800 mV. El pico entre -300 y -600 mV, que corresponde al compuesto de estaño, se valora bajo condiciones standard. Ahora se añaden 0,1 ml de disolución standard de octoato de estaño a la disolución de medida, y se polarografía de nuevo. Análogamente se lleva a cabo una segunda concentración.

30 Tras los procedimientos habituales, como se describen, a modo de ejemplo, en Günter Henze, Polarographie und Voltametrie - Grundlagen und analytische Praxis, editorial Springer Berlin, 2001, se calcula la concentración de muestra a partir de las intensidades de corriente de la medida de muestra y de adiciones standard.

Ensayo de reactividad

Se determina el índice de reactividad (RN - reactivity number), calculado a partir de la pendiente promedio de la curva de temperatura-tiempo de la reacción de uretano a 95°C en K/s.

A tal efecto se emplea una receta, constituida por:

- 35
- 11222/índice de OH g (0,1 mol) de poliesterol a someter a ensayo,
 - 20 g (0,22 mol) de 1,4-butanodiol y
 - 80,1 g (0,32 mol) de diisocianato de 4,4'-difenilmetano.

40 La determinación se basa en la reacción de poliesterol en presencia de prolongadores de cadenas con diisocianato según la anterior receta, y seguimiento de la temperatura de reacción de la reacción de uretano durante el tiempo hasta la consecución de una temperatura de reacción de 95°C. A tal efecto, los componentes temperados a 60°C (componente A: poliesterol y 1,4-butanodiol, componente B: diisocianato de difenilmetano) a 60°C se mezclan entre sí (punto inicial de la reacción), y se mide el tiempo Δt hasta la consecución de 95°C. RN se define como sigue:

$$RN = \Delta T / \Delta t = (368 \text{ K} - 333 \text{ K}) / (\Delta t) = 35 \text{ K} / \Delta t \text{ [K/s]},$$

donde Δt es el tiempo del punto inicial de reacción hasta la consecución de 95°C. Un poliesterol es tanto menos reactivo cuanto menor es RN.

5 La invención se explica más detalladamente en los siguientes ejemplos de ejecución, sin efectuar de este modo una limitación.

Ejemplo 1

10 Un poliesterol constituido por 5731 kg de ácido adípico (ADS) y 3923 kg de 1,4-butanodiol (B14) se obtuvo en un reactor de esterificado a 240°C bajo destilación del agua de condensación producida. En el caso de un índice de ácido (SZ) de aproximadamente 5 mg de KOH/g se añadieron 10 ppm de 2-etilhexanoato de estaño (II) (correspondientes a 2,8 ppm de Sn metálico). Este poliesterol se comprimió tras la consecución de un SZ < 1 mg de KOH/g bajo nitrógeno en un tanque de almacenaje (índice de OH de poliesterol: 46 mg de KOH/g).

15 Una muestra (aproximadamente 5 kg en una cubeta metálica de blanqueo) de esta carga de poliesterol se extrajo del tanque de almacenaje, y aproximadamente 1 h después se determinó la reactividad. El índice de reactividad RN ascendía a 0,24 K/s. El contenido en estaño se determinó por medio de polarografía e ICP-AAS. En la polarografía, el contenido en Sn ascendía a 2 ppm, por medio de ICP-AAS se determinaron 3 ppm (valor teórico 3 ppm).

La cantidad residual de muestra se almacenó a 95°C en armario secador 3 días bajo condiciones atmosféricas. Después se midió de nuevo la reactividad. El índice de reactividad se redujo a 0,19 K/s. El contenido en estaño polarográfico ascendía a < 1 ppm, el contenido en estaño medido con ICP-AAS ascendía a 3 ppm.

20 El mismo día se extrajo de nuevo una muestra del tanque de almacenaje enturbiado con nitrógeno. El índice de reactividad ascendía además a 0,24 K/s, el contenido en estaño polarográfico a 2 ppm, mientras que el contenido en estaño determinado con ICP-AAS correspondía a 3 ppm. Del ejemplo se desprende que las condiciones de almacenaje ejercen una influencia significativa sobre la reactividad de poliesterol. Bajo turbidez de nitrógeno, el éster no pierde, o apenas, su reactividad básica. Bajo almacenaje al aire, el índice de reactividad desciende en un 80 % del valor original. El descenso de reactividad se correlaciona con un contenido decreciente de estaño identificable mediante polarografía. El éster tratado según la invención está caracterizado porque el contenido en estaño determinado por medio de ICP-AAS es más elevado que el contenido en estaño identificable mediante polarografía.

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo respecto al ejemplo 3)

30 A un poliesterol constituido por 59,36 kg de ADS y 40,6 kg de B14 se añadieron 75 ppm de 2-etilhexanoato de estaño (II) (correspondientes a 22 ppm de Sn) poco antes del final de la reacción (SZ aproximadamente 2 mg de KOH/g). La reactividad de la muestra se determinó minuciosamente una vez concluida la reacción. En aproximadamente 4 kg de muestra se introdujo aire a presión anhidro (50 l/h) en un matraz de tres bocas de 5 l con agitador y tubo de introducción de gas a 95°C, y a intervalos de 24 h se determinó el índice de reactividad.

Tabla

Esterol	Tipo de almacenaje	Tiempo de almacenaje	RN	Sn (polarografía)	Sn (AAS)
VP9186	Introducción de aire	0 h	0,95 K/s	20 ppm	22,0 ppm
		24 h	0,19 K/s	< 1 ppm	22,2 ppm
VP9186	Introducción de aire	0 h	0,90 K/s	19 ppm	22,3 ppm
		23 h	0,17 K/s	< 1 ppm	22,5 ppm

35 De los ensayos se desprende que la reactividad del poliesterol se reduce mediante puesta en contacto con aire. Los esteroides están caracterizados porque el contenido en estaño identificable mediante polarografía es tan elevado como el contenido en estaño determinado por medio de ICP-AAS.

Ejemplo 3

5 A un poliesterol constituido por 59,36 kg de ADS y 40,6 kg de B14 se añadieron 75 ppm de 2-etilhexanoato de estaño (II) (correspondientes a 22 ppm de Sn) poco antes del final de la reacción (SZ aproximadamente 2 mg de KOH/g). La reactividad de la muestra se determinó minuciosamente una vez concluida la reacción. Se almacenaron 4 kg de muestra en un matraz bajo vacío (10 mbar) a 95°C. La reactividad de las muestras se determinó a intervalos regulares.

Tabla

Esterol	Tipo de almacenaje	Tiempo de almacenaje	RN	Sn (polarografía)	Sn (AAS)
VP9186	Vacío	0 h	0,88 K/s	19 ppm	22,1 ppm
		20 h	0,97 K/s	20 ppm	22,3 ppm

10 De estos ensayos se desprende que la reactividad de poliesteroles tratados según la invención no se modifica en comparación con el ejemplo 3. El contenido en estaño determinado mediante polarografía corresponde al contenido en estaño que se determinó por medio de ICP.

Ejemplo 4

15 A un poliesterol constituido por 59,36 kg de ADS y 40,6 kg de B14 se añadieron 516 ppm de dilaurato de dibutilestaño (correspondientes a 100 ppm de Sn) antes del comienzo de la fase de vacío. La reactividad de la muestra se determinó minuciosamente una vez concluida la reacción. En aproximadamente 4 kg de muestra se introdujo aire a presión desecado (50 l/h) en un matraz de tres bocas de 5 l con agitador y tubo de introducción de gas a 95°C. La reactividad de las muestras se determinó a intervalos regulares. De la siguiente tabla se desprende que la reactividad de las muestras almacenadas con introducción de aire desciende, mientras que la reactividad de muestras almacenadas bajo vacío permanece casi constante.

20

Tabla

Almacenaje bajo introducción de aire a 95°C			
Tiempo de almacenaje	RN	Sn (polarografía)	Sn (ICP-AAS)
0 h	2,3 K/s	33,2 ppm	111 ppm
24 h	1,9 K/s	32,5 ppm	113 ppm
48 h	1,8 K/s	33,4 ppm	112 ppm
116 h	0,7 K/s	12,2 ppm	112 ppm
140 h	0,4 K/s	5,2 ppm	111 ppm
Almacenaje bajo vacío a 95°C			
Tiempo de almacenaje	RN	Sn (polarografía)	Sn (ICP-AAS)
0 h	2,3 K/s	33,2 ppm	111 ppm
24 h	2,1 K/s	33,1 ppm	110 ppm
48 h	1,9 K/s	31,0 ppm	113 ppm
116 h	1,9 K/s	32,8 ppm	111 ppm
140 h	1,8 K/s	27,0 ppm	114 ppm
Almacenaje en armario secador a 95°C			
Tiempo de almacenaje	RN	Sn (polarografía)	Sn (ICP-AAS)
0 h	2,3 K/s	33,2 ppm	111 ppm
24 h	1,8 K/s	36,1 ppm	110 ppm
48 h	1,6 K/s	34,0 ppm	112 ppm
116 h	1,5 K/s	34,5 ppm	110 ppm
140 h	1,4 K/s	26,8 ppm	111 ppm

El ejemplo muestra que la reactividad de polioles catalizados con Sn (IV) mediante introducción de aire se reduce. Con el descenso de reactividad se reduce el contenido en estaño identificable mediante polarografía.

5 Ejemplo 5

A un poliésterol constituido por 59,36 kg de ADS y 40,6 kg de B14 se añadieron 454 ppm de hexanoato de 2-etilestaño antes del comienzo de la fase de vacío. La reactividad de la muestra se determinó minuciosamente una vez concluida la reacción. En aproximadamente 4 kg de muestra se introdujo aire a presión desecado en un matraz de tres bocas de 5 l con agitador y tubo de introducción de gas a 95°C. Se almacenaron otros 4 kg de muestra en un matraz bajo vacío (10 mbar) a 95°C, o bien en armario secador a 95°C. La reactividad de las muestras se determinó a intervalos regulares. De la siguiente tabla se desprende que la reactividad de las muestras almacenadas con introducción de aire desciende, mientras que la reactividad de muestras almacenadas bajo vacío permanece constante.

ES 2 372 753 T3

Tabla

Almacenaje bajo introducción de aire a 95°C			
Tiempo de almacenaje	RN	Sn (polarografía)	Sn (RFA)
0 h	1,2 K/s	41 ppm	133 ppm
24 h	0,3 K/s	5 ppm	132 ppm
48 h	0,3 K/s	< 1 ppm	132 ppm
Almacenaje bajo vacío a 95°C			
Tiempo de almacenaje	RN	Sn (polarografía)	Sn (RFA)
0 h	1,2 K/s	41 ppm	133 ppm
24 h	1,4 K/s	45 ppm	127 ppm
48 h	1,5 K/s	45 ppm	119 ppm
118 h	1,5 K/s	50 ppm	119 ppm
Almacenaje en armario secador a 95°C			
Tiempo de almacenaje	RN	Sn (polarografía)	Sn (RFA)
0 h	1,2 K/s	41 ppm	133 ppm
24 h	1,3 K/s	43 ppm	132 ppm
48 h	1,4 K/s	43 ppm	117 ppm
118 h	0,5 K/s	34 ppm	134 ppm

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la obtención de poliesteroles de reactividad reducida mediante policondensación de ácidos dicarboxílicos/derivados de ácidos dicarboxílicos y sustancias H-funcionales bajo empleo de catalizadores de estaño, caracterizado porque los poliesteroles se ponen en contacto con oxígeno una vez concluida la reacción de esterificado.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque ese emplea el oxígeno del aire.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el contacto con aire se efectúa mediante introducción de aire a presión anhidro.
- 10 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el contacto con aire se efectúa mediante introducción de una mezcla de aire pobre.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se introduce aire en el reactor de poliéster una vez concluida la fase de vacío.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se introduce aire en el tanque de almacenaje de poliesterol.
- 15 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se introduce aire en los camiones cisterna, que se emplean para el transporte de poliesteroles.
- 8.- Poliesteroles obtenibles según una de las reivindicaciones 1 a 7.
- 9.- Empleo de poliesteroles según la reivindicación 8 para la obtención de poliuretanos.