

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 289**

51 Int. Cl.:

C08G 63/12 (2006.01)

C08G 63/16 (2006.01)

C08G 18/00 (2006.01)

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 63/78 (2006.01)

C08K 5/524 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2010 E 10796362 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.10.2015 EP 2513189**

54 Título: **Proceso para producir polioles de poliéster, los polioles de poliéster producidos mediante este proceso y los poliuretanos obtenidos del mismo**

30 Prioridad:

16.12.2009 EP 09179515

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

25.01.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GEHRINGER, LIONEL;
DUWENHORST, JÖRN;
LAMMERS, FIN y
WILMS, AXEL**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 557 289 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

Proceso para producir polioles de poliéster, los polioles de poliéster producidos mediante este proceso y los poliuretanos obtenidos del mismo.

5 La presente invención se refiere a un proceso para producir polioles de poliéster, principalmente a partir de materias primas naturales, así como a los polioles de poliéster. La invención se refiere además a la conversión posterior de los polioles de poliéster en poliuretanos con color propio claro y buenas propiedades mecánicas.

10 Los compuestos poliméricos de hidroxilo reaccionan con isocianatos para producir poliuretanos, los cuales encuentran variadas posibilidades de empleo según sus propiedades mecánicas específicas. Debido a sus propiedades favorables, los polioles de poliéster se usan principalmente para productos de poliuretano de gran calidad. Las propiedades específicas de los poliuretanos en cuestión dependen mucho en este caso del tipo de poliesteroles empleados.

15 Para producir poliuretanos es particularmente importante que los polioles de poliéster empleados tengan un índice ácido bajo (Ullmann's Encyclopedia, Electronic Release, Wiley-VCH-Verlag GmbH, Weinheim, 2000, "Polyesters", sección 2.3 "Quality Specifications and Testing" (Especificaciones de calidad y ensayos)). El índice ácido debe ser tan bajo como sea posible ya que los grupos ácidos ubicados en el extremo reaccionan más lentamente con diisocianatos que los grupos hidroxilos terminales. Los polioles de poliéster con índices ácidos altos conducen por lo tanto a poliuretanos con un peso molecular más bajo.

20 Un problema al emplear polioles de poliéster con índices ácidos altos para producir poliuretanos es que, durante la reacción de los numerosos grupos ácidos terminales con los isocianatos, puede formarse un enlace de amida con liberación de dióxido de carbono. El dióxido de carbono gaseoso puede conducir a una formación no deseada de burbujas y a propiedades mecánicas desventajosas. Además, los grupos carboxilos libres empeoran la catálisis durante la reacción de poliuretano y también la estabilidad de los poliuretanos producidos frente a la hidrólisis. Este efecto puede compensarse mediante un contenido más alto de estabilizantes, pero también conduce, entre otras consecuencias, a costes adicionales.

25 Los polioles de poliéster pueden dividirse en dos grupos dependiendo de su estructura química: los tipos de ácido hidroxicarboxílico (polioles de poliéster AB) y los tipos de ácido dihidroxi-dicarboxílico (polioles de poliéster AA-BB).

30 Los primeros se preparan solamente a partir de un único monómero, por ejemplo mediante policondensación de un ácido ω -hidroxicarboxílico o mediante polimerización con apertura de anillo de ésteres cíclicos, conocidos como lactonas. La preparación de los tipos de poliéster AA-BB se efectúa, por el contrario, mediante policondensación de dos monómeros complementarios, por lo regular mediante la reacción de compuestos de polihidroxilo multifuncionales (por ejemplo dioles, trioles o polioles) con ácidos carboxílicos polifuncionales, principalmente ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, ácido adípico o ácido sebáico).

35 La policondensación de compuestos polifuncionales de polihidroxilo y ácidos dicarboxílicos para producir polioles de poliéster del tipo AA-BB se realiza a gran escala industrial por lo regular a altas temperaturas de 160 a 280°C. En tal caso, las reacciones de policondensación pueden realizarse tanto en presencia, como también en ausencia de un solvente. No obstante, una desventaja de estas policondensaciones a altas temperaturas es que transcurren relativamente de modo lento. Por lo tanto, a fin de acelerar la reacción de policondensación a altas temperaturas se emplean con frecuencia catalizadores de esterificación. Como catalizadores de esterificación clásicos sirven en este caso, de manera preferida, compuestos órgano-metálicos tales como, por ejemplo, tetrabutóxido de titanio, dioctoato de estaño o dilaurato de dibutil-estaño, o ácidos tales como, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido p-toluenosulfónico o bases tales como, por ejemplo, hidróxido de potasio o metóxido de sodio. Estos catalizadores de esterificación son preferiblemente homogéneos y permanecen por lo regular en el producto (poliol de poliéster) después de finalizar la reacción.

45 La utilización de materias primas naturales obtiene en la industria de los polímeros una importancia creciente ya que los productos de partida se encuentran disponibles ocasionalmente de modo ostensiblemente más económico y en parte casi de manera ilimitada.

50 Como materias primas naturales se denominan principalmente sustancias que se obtienen procesando plantas, o partes de plantas (o también animales). Para las materias primas que provienen de fuentes renovables es característica una fracción significativamente superior del isótopo de carbono ^{14}C . Mediante su determinación es posible determinar experimentalmente la fracción de materias primas renovables. Las materias primas renovables se distinguen de las materias primas obtenidas mediante síntesis química o por procesamiento de petróleo en que son menos homogéneas, es decir que su composición puede variar mucho de manera ostensible.

Estas fluctuaciones en la composición de las materias primas naturales y la presencia de otras sustancias acompañantes difíciles de separar, tales como productos de degradación o impurezas, frecuentemente conducen,

no obstante, a problemas durante el procesamiento posterior y limitan, por lo tanto, el aprovechamiento industrial de estas sustancias.

5 Las fluctuaciones en la composición de materias primas naturales dependen, por ejemplo, de factores tales como el clima en la región donde crecen las plantas, la estación del año de la cosecha, variaciones entre las especies y las subespecies biológicas y el tipo de métodos de extracción empleados para la obtención (extrusión, centrifugación, filtración, destilación, corte, prensado, etcétera.).

10 La producción de polioles de poliéster mediante conversión de reactivos obtenidos a partir de materias primas naturales es especialmente de gran interés para la producción de poliuretanos (termoplásticos), por ejemplo para la industria de zapatos. Debido a las impurezas y/o productos de degradación que pueden contener los reactivos procedentes de materias primas naturales, los polioles de poliéster producidos a partir de los mismos hasta ahora no encuentran una aplicación a gran escala industrial. Una razón para esto es la fuerte decoloración resultante de las impurezas en los polioles de poliéster obtenidos y/o los fallos en la funcionalidad. Esta fuerte decoloración significa que no es posible una conversión práctica a nivel industrial de estos polioles de poliéster en poliuretanos. Muchas veces los productos son tan oscuros que no puede utilizarse para aplicaciones ópticas exigentes. Con frecuencia, 15 los líquidos de grado industrial, tales como los polioles de poliéster líquidos, causan un amarillamiento indeseado, en parte debido a impurezas o productos de degradación.

20 Para la aplicación en poliuretanos termoplásticos (TPU), mantener una funcionalidad del polirol de poliéster en dos (2) es también un requisito para una buena capacidad de procesamiento en el moldeo y principalmente en el caso de la extrusión. Debido a cantidades muy bajas de impurezas con funcionalidad alta puede llegarse a una reticulación desventajosa en el poliuretano termoplástico.

La clasificación de colores de líquidos de grado industrial puede efectuarse de acuerdo con el esquema de evaluación de colores APHA/HAZEN. La recomendación de este proceso por la Organización Americana de Salud Pública (APHA por American Public Health Organisation) condujo a la denominación correspondiente.

25 El principio de esta evaluación de color consiste en comparar visualmente las muestras analíticas en envases estandarizados con soluciones amarillas estándar, matizadas en concentración. Para el índice de color APHA/HAZEN se emplea una solución ácida de hexacloroplatinato (IV) de potasio y cloruro de cobalto (II) de acuerdo con una propuesta de A. Hazen del año 1892. A las soluciones de comparación se asigna luego un índice de color de manera correspondiente a su contenido de platino en mg/l (el intervalo es 0-600).

30 El documento WO 1992/00947 describe procesos para esterificar polioles de oxihidrocarbano adicionando medios de reducción, por ejemplo borohidruro de sodio, y cloruro de litio aluminio y sodio, lo cual conduce a un color más claro del producto. Además, se describen la síntesis para preparar ésteres de ácido graso de algunos glucósidos de alquilo, así como la transesterificación y ciclización de ésteres de ácido graso sobre alcoholes inferiores. Las mezclas de polirol resultantes a partir de esto, que se oscurecen ligeramente después, son tratadas en el proceso descrito antes y durante el proceso de esterificación con el agente de reducción. En un paso adicional que se efectúa antes de la esterificación, se realiza a manera de ejemplo a 170 °C una ciclización de sorbitol en sorbitán en ausencia de iones hipofosfito. La cantidad de iones hipofosfito utilizados se especifica como 0,2 a 0,7 % en peso respecto del componente polirol. 35

40 En la EP-A 0 572 256 se describe la preparación de poliésteres alifáticos de alto peso molecular, biodegradables. A manera de ejemplo, al poliéster alifático fundido se adiciona un componente de fósforo que puede seleccionarse del grupo de los ésteres orgánicos de ácido fosfórico, tales como fosfito de trifenilo, fosfito de difenil-isodecilo, fosfito de fenildiisodecilo, fosfito de tris(mono- y/o dinonilfenilo) y fosfito de trisisodecilo. Además se describe que este componente que contiene fósforo sirve como estabilizante que incrementa la estabilidad térmica, evita la decoloración e impide las fluctuaciones de viscosidad.

45 En la US 4,677,154 se describe la preparación de poliuretanos termoplásticos, con poca decoloración. Mediante el proceso especial de preparación y la adición de un paquete especial de estabilizante (BHT), compuesto de diversos componentes, entre otros también los fosfitos, los productos de reacción pueden producirse en forma de poliuretanos termoplásticos poco decolorados o claros.

50 En la EP-A 1 195 395 se describen elastómeros de poliuretano procesables de modo termoplástico con color propio mejorado. Empleando difosfitos de pentaeritritol especialmente sustituidos, puede lograrse un color propio mejorado de manera dirigida. La adición del difosfito de pentaeritritol se efectúa antes o durante la preparación de poliuretano.

En la DE-A 10 121 866 se describe un proceso para preparar ésteres de polirol de ácido graso de color claro mediante reacción de ésteres de alquilo de ácido graso con polioles. La reacción se realiza en presencia de agentes de reducción y bases alcalinas.

55 En la JP-A 7309 937 se describen poliésteres de baja coloración y su preparación. En el proceso de preparación se utilizan diversos estabilizantes tales como, entre otros, también fosfito de tris(2,4-di-t-butilfenilo).

En la WO 2008/031592 se presenta un proceso para preparar poliésteres a base de dianhidrohexitol. Como ácidos dicarboxílicos para el proceso de preparación se utilizan, entre otros, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico o ácido sebácico. Los alcoholes preferidos son 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 2,3-butandiol y/o trimetilolpropano.

5 De manera desventajosa en los procesos del estado de la técnica mencionada, ninguno de los procesos proporcionados hasta ahora se ha basado en materias primas naturales, que conduzcan sin purificación adicional a polioles de poliéster de color claro que sean adecuados luego para una conversión en poliuretanos.

10 Un objeto de la invención consiste en proporcionar un proceso que haga posible preparar polioles de poliéster a partir de materias primas naturales, principalmente ácidos carboxílicos y/o polioles naturales, en cuyo caso estos polioles de poliéster presenten una coloración baja y principalmente que influyan de manera positiva la conversión posterior en poliuretanos.

Se ha encontrado de manera sorprendente que a partir de ácidos carboxílicos obtenidos de materias primas naturales, los cuales tienen al menos dos grupos de ácido, se proporcionan polioles de poliéster claros mediante la adición de fosfitos orgánicos a los polioles de poliéster durante el proceso de producción. Estos polioles de poliéster pueden convertirse luego en poliuretanos con poco color propio (claros).

15 Además, el poliuretano termoplástico se caracteriza por una alta transparencia.

Es objeto de la presente invención un proceso para producir un poliol de poliéster que comprende los siguientes pasos:

(a) preparación de una mezcla de reacción que contiene los siguientes componentes:

20 A: al menos un ácido carboxílico obtenido de materias primas naturales, que tiene al menos dos grupos de ácido, seleccionado del grupo compuesto por: ácido sebácico, ácido azelaico, ácido dodecandioico y ácido succínico;

B: al menos un alcohol polihídrico,

C: al menos un compuesto de fosfito orgánico,

D: al menos un ácido de Lewis;

25 (b) calentar la mezcla de reacción a una temperatura de al menos 160 °C y separar el agua que se genera durante la reacción;

(c) calentar la mezcla de reacción a una temperatura de al menos 210 °C a una presión por debajo de 1013 mbar por un lapso de tiempo de 0,1 a 25 horas.

El lapso de tiempo de la fase al vacío (paso c) se encuentra con frecuencia en 1 a 22 horas y preferiblemente en el intervalo de 5 a 20 horas.

30 Los ácidos carboxílicos orgánicos que tienen al menos dos grupos de ácido (grupos carboxilo) pueden obtenerse de materias primas naturales mediante métodos especiales de procesamiento. De esta manera, por ejemplo, tratando aceite de ricino con hidróxido de sodio o de potasio a temperaturas altas en presencia de alcoholes de cadena larga (tales como 1- o 2-octanol), dependiendo de la condiciones de reacción, se obtiene como materia prima importante, entre otros, ácido sebácico con una pureza > 99,5 %. El ácido sebácico (ácido 1,8-octandicarboxílico) pertenece a la serie de homólogos de los ácidos dicarboxílicos alifáticos.

35

Además del ácido sebácico, también son particularmente adecuados el ácido succínico y/o 2-metilosuccínico. Estos pueden obtenerse a partir de materias primas naturales como azúcar o maíz mediante fermentación.

40 Principalmente, también pueden emplearse uno o varios, por ejemplo dos o tres ácidos carboxílicos diferentes del grupo de los ácidos dicarboxílicos de C₂ a C₁₂. Por ácidos dicarboxílicos de C₂ a C₁₂ se entienden ácidos dicarboxílicos que son alifáticos o ramificados y tienen dos a doce átomos de carbono. También es posible que se empleen ácidos dicarboxílicos de C₂ a C₁₄, preferiblemente C₄ a C₁₂ y principalmente preferible ácidos dicarboxílicos alrededor de C₆ a C₁₀.

El ácido dicarboxílico, al menos uno, obtenido a partir de materias primas naturales, también puede estar presente en calidad de diéster de ácido carboxílico o anhídrido de ácido carboxílico.

45 Como ácido dicarboxílico se conocen teóricamente ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos. De acuerdo con la invención, el ácido dicarboxílico (A) obtenido de materias primas naturales se selecciona del grupo compuesto por: ácido sebácico, ácido azelaico, ácido dodecandioico y ácido succínico. El alcohol polihídrico (B) en el proceso de la invención se selecciona del grupo compuesto por 1,3-propandiol, 1,2-etandiol y butandioles (principalmente 1,4-

butandiol). En otra modalidad preferida de la invención, el componente A es ácido sebácico obtenido de materias primas renovables.

5 En una modalidad de la invención, el componente B es un diol de C₂ a C₆ alifático. Como diol de C₂ a C₆ alifático son adecuados ante todo los alcoholes polihídricos (B), preferiblemente componentes diol tales como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, 3-oxapentan-1,5-diol, 1,3-propandiol, 1,2-propandiol, dipropilenglicol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 2-metil-1,3-propandiol y 3-metil-1,5-pentandiol. Preferiblemente, el componente B es 1,3-propandiol o 1,4-butandiol.

En otra modalidad, como componente B se emplea un diol alifático con 2 a 14 átomos de carbono, principalmente un diol de C₄ a C₁₂.

10 Para elevar la funcionalidad de los alcoholes de poliéster, también pueden emplearse alcoholes tri-hídricos o de funcionalidad superior. Ejemplos de estos son glicerina, trimetilolpropano y pentaeritritol. También es posible el empleo de productos oligoméricos o poliméricos con al menos dos grupos hidroxilo. Ejemplos de estos son politetrahidrofurano, polilactonas, poliglicerina, poliéteroles, poliesterol o α,ω -dihidroxipolibutadieno.

15 El 1,3-propandiol también puede ser 1,3-propandiol producido sintéticamente, aunque principalmente el 1,3-propandiol proviene de materias primas renovables ("bio-1,3-propandiol"). El bio-1,3-propandiol puede obtenerse, por ejemplo, de maíz y/o de azúcar. Otra posibilidad es la conversión de residuos de glicerina de la producción de biodiesel. En otra modalidad preferida de la invención, el componente B es 1,3-propandiol, y éste también se obtiene preferiblemente de materias primas renovables.

20 En el proceso de la invención pueden utilizarse todos los compuestos de fosfito orgánico (C) conocidos por el experto en la materia. Preferiblemente se utilizan compuestos orgánicos de fosfito del tipo POR₃, en cuyo caso R puede ser un residuo de C₁ a C₁₂ lineal, ramificado y/o aromático. Los fosfitos orgánicos o ésteres de ácido fosfónico. Ejemplos de fosfitos orgánicos disponibles en el comercio son los productos de la serie Irgafos® de Ciba Speciality Chemicals (Suiza) o BASF SE (Alemania, Ludwigshafen).

25 En una modalidad particularmente preferida de la invención, el componente C es al menos un compuesto de fosfito orgánico que se selecciona del grupo compuesto por fosfito de bis(2,4-di-ter-butil-6-metilfenil)-etilo, fosfito de tris(nonilfenilo) o el producto de reacción de tricloruro de fósforo con 1,1'-bifenilo y 2,4- bis(ter-butil)fenol (Irgaphos® P-EPQ).

30 El compuesto de fosfito puede emplearse en una concentración de 100 a 10000 ppm, principalmente de 200 a 2000 ppm y preferiblemente de 500 a 1000 ppm (respecto de la cantidad total del estabilizante). El compuesto de fosfito se emplea preferentemente en una concentración de 5 a 1500 ppm, principalmente de 10 a 400 ppm y preferiblemente de 20 a 150 ppm, respecto de los centros activos. Por centros activos se entienden en este caso los centros químicos que impiden una reacción de color. En este caso, los centros activos son dos átomos de fósforo del fosfito.

35 En el proceso de la invención, pueden utilizarse ácidos de Lewis conocidos por el experto en la materia. Por ácidos de Lewis se entienden sustancias que pueden aceptar un par de electrones formando un enlace covalente (aceptadores de par de electrones). Ejemplos conocidos de ácidos de Lewis son BF₃, AlH₃, SiF₄, PF₃, SnCl₄, SO²⁺, SO³⁺, H⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Cu²⁺, Hg⁺, Ti⁴⁺ y Sn²⁺.

40 En una modalidad preferida de la invención, el ácido de Lewis, al menos uno, se selecciona del grupo compuesto por tetrabutóxido de titanio, tetraisopropóxido de titanio, dioctoato de estaño, laurato de dibutil-estaño y cloruro de estaño.

45 En una modalidad particular de la invención, la preparación de la mezcla de reacción se efectúa en el paso del proceso (a) de tal manera que primero se mezclan los componentes A, B y D y solamente a continuación se adiciona el componente C. El componente C puede adicionarse en este caso a la mezcla de reacción, en teoría en cualquier momento antes del inicio de la conversión del ácido dicarboxílico en polioliol de poliéster, por lo regular la adición se efectúa a temperaturas de 20 °C hasta máximo 120 °C.

El proceso de la invención se realiza preferiblemente libre de solventes.

50 Mediante el proceso de la invención pueden producirse principalmente polioles de poliéster que presentan un bajo índice de color APHA/HAZEN. Después de realizar el proceso de la invención, el polioliol de poliéster puede presentar un índice de color que se encuentra entre 10 y 200 APHA/HAZEN. Se prefieren índices de color APHA/HAZEN desde 10 hasta 195, principalmente 10 a 150, muy particularmente por debajo de 150.

Los índices ácidos de los polioles de poliéster producidos se encuentran preferentemente en el intervalo de menos de 3 g de KOH / kg, preferiblemente en el intervalo de menos de 2 g de KOH / kg, principalmente en el intervalo de menos de 1 g de KOH / kg. El índice ácido sirve para determinar el contenido de ácidos orgánicos libres en el polioliol

de poliéster. El índice ácido se determina, por ejemplo, por la cantidad de KOH en mg (o bien en g KOH), que se necesita para neutralizar una cantidad de 1 g (o bien de 1 kg) de la muestra.

Los aparatos habituales para preparar polioles de poliéster son conocidos por el experto en la materia.

5 Además, la invención comprende un producto de poliol de poliéster que puede obtenerse (o que se obtiene) mediante el proceso de la invención.

10 Una modalidad preferida de la invención se refiere a polioles de poliéster que pueden obtenerse mediante el proceso descrito antes, en el cual se utiliza ácido sebácico como componente A. Otra modalidad preferida de la invención se refiere a polioles de poliéster que pueden obtenerse mediante el proceso descrito antes, en el cual como componente A se utiliza ácido sebácico proveniente de materias primas renovables y como componente B se utiliza un diol.

Otro objeto de la invención se refiere a un proceso para producir un poliuretano termoplástico mediante conversión de un poliol de poliéster producido (o que puede producirse) de acuerdo con el proceso de la invención con uno o varios diisocianatos (o poliisocianatos) orgánicos.

15 La preparación de los poliuretanos puede efectuarse en teoría de acuerdo con los procesos conocidos, de manera discontinua o continúa, por ejemplo con extrusores de reacción o el método de cinta según el método "one-shot" (mezclado de todos los reactivos a la vez) o el método del prepolímero (incluso el proceso de prepolímero de varias etapas, véase por ejemplo US 6,790,916), aunque preferiblemente se efectúa según el método "one-shot". En este método pueden mezclarse unos con otros sucesivamente o simultáneamente los reactivos poliésterol, los alargadores de cadena, el isocianato (véase tabla 1) y opcionalmente auxiliares y aditivos (principalmente estabilizantes de UV), en cuyo caso la reacción sucede inmediatamente. Las indicaciones más detalladas sobre los auxiliares y aditivos mencionados antes pueden deducirse de la bibliografía especializada, por ejemplo del "Plastics Additive Handbook", 5ª. Edición, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, Múnich, 2001; H. Sayers y K. C. Frisch "High Polymers", volumen XVI, Poliuretanos, parte 1 y 2, editorial Interscience Publishers 1962 y 1964; Taschenbuch für Kunststoff-Additive de R. Gachter y H. Muller (editorial Hanser Verlag, Múnich 1990) o DE-A 29 01 774.

25 Los aparatos para producir poliuretanos son conocidos por el experto en la materia.

Además, la invención abarca un poliuretano termoplástico que puede obtenerse mediante el proceso de la invención.

El poliuretano que se obtiene a partir de un poliol de poliéster producido de acuerdo con el proceso de la invención es principalmente un poliuretano termoplástico. Los poliuretanos termoplásticos también se llaman en lo sucesivo TPU.

30 Otro objeto de la presente invención se refiere al uso de un poliol de poliéster producido de acuerdo con el proceso de la invención para la producción de poliuretanos (en lo sucesivo también denominados PUR), principalmente de espumas flexibles de PUR, espuma rígida de PUR, espuma rígida de poliisocianurato (PIR), materiales de PUR no celulares o dispersiones de poliuretano. Los poliuretanos descritos arriba pueden utilizarse, entre otras cosas, para producir colchones, suelas de zapatos, juntas, mangueras, pisos, perfiles, latas, adhesivos, sellantes, esquíes, asientos de automóviles, pistas de carrera en los estadios, tableros de instrumentos, diversos cuerpos moldeados, composiciones de relleno, láminas, fibras, no tejidos y/o losas de pisos moldeadas.

35 Los poliuretanos termoplásticos producidos de acuerdo con el proceso de la invención pueden ser transparentes y tener un índice amarillo (YI, *yellow Index*) menor a 20. El índice amarillo se refiere generalmente a un parámetro involucrado en la medición del color de los plásticos transparentes.

40 La utilización de polioles de poliéster para la producción de poliuretanos se refiere además a la producción de sistemas espuma flexible (espumado dos) y/o sistemas compactos de colada.

Otro objeto de la presente invención se refiere al uso de un poliuretano termoplástico producido mediante el proceso de la invención para producir cuerpos moldeados, mangueras, láminas y/o fibras.

45 Otro objeto de la presente invención se refiere a un cuerpo moldeado, una lámina, una manguera o una fibra producidas a partir de poliuretano termoplástico con base en el proceso de la invención.

Figura

La figura 1 muestra un diagrama que concierne a las propiedades mecánicas de los poliuretanos termoplásticos según los ejemplos con poliuretanos termoplásticos [TPU] 6, 10 y 11. Se muestra la dependencia de la resistencia a la tracción [MPa] de la duración en días [d] del almacenamiento en agua caliente a 80 °C.

La ilustración muestra que usando los fosfitos orgánicos en el proceso no se llega a pérdida de la resistencia del producto frente al agua.

Ejemplos

- 5 La determinación de índice de color se realizó con el aparato de medición de índice de color LICO150 (Hach Lange GmbH). Antes de introducirse a una cubeta redonda de vidrio desechable (con un diámetro de 11 mm), las muestras se calentaron a 90 °C en una cabina de calentamiento y luego se introdujeron a la cubeta, sin burbujas (con ayuda de un baño de ultrasonido). El resultado de la determinación de color puede indicarse como índice de color de yodo y/o índice de color Hazen (APHA).

Ejemplo 1 (Ejemplo comparativo)

- 10 4754.2 g de ácido sebácico, 2092.9 g de 1,3-propandiol, 1 ppm de tetrabutóxido de titanio y 5 ppm de octoato de estaño se introdujeron a temperatura ambiente a un matraz redondo con un volumen de 12 litros. La mezcla se calentó gradualmente a 180 °C mientras se agitaba y luego se dejó a esta temperatura durante 3 horas (agitando). Mientras tanto se retiraba el agua generada mediante destilación a presión atmosférica.

- 15 Después, la mezcla se calentó a 220 °C al vacío y se dejó a esta temperatura a un vacío de 40 mbar hasta que se logró un índice ácido menor a 1 mg de KOH/g. El polioli de poliéster líquido resultante tenía los siguientes valores característicos:

Índice de hidroxilo: 81.0 mg KOH/g

Índice ácido: 0.1 mg KOH/g

Agua: 0.002 (% en peso)

- 20 Viscosidad: 305 mPa·s (a 75 °C)

Índice de color: 422 APHA/Hazen

Ejemplo 2 (Ejemplo comparativo)

- 25 4754.2 g de ácido sebácico, 2092.9 g de bio-1,3-propandiol (de DuPont), 1 ppm de tetrabutóxido y 5 ppm de octoato de estaño se introdujeron a temperatura ambiente a un matraz redondo con un volumen de 12 litros. La mezcla se calentó lentamente a 180 °C mientras se agitaba y luego se dejó por 3 horas a esta temperatura (agitando). Mientras tanto se retiraba el agua generada mediante destilación a presión normal.

Después, se calentó la mezcla a 220 °C al vacío y se dejó a esta temperatura a un vacío de 40 mbar hasta que se logró un índice ácido menor a 1 mg de KOH/g. El polioli de poliéster líquido generado presentó los siguientes valores característicos:

- 30 Índice de hidroxilo: 74.5 mg KOH/g

Índice ácido: 0.1 mg KOH/g

Agua: 0.003 (% en peso)

Viscosidad: 390 mPa·s (a 75 °C)

Índice de color: 600 APHA/Hazen

- 35 **Ejemplo 3 (Ejemplo comparativo)**

4627.6 g de ácido sebácico, 2198.0 g de 1,3-propandiol, 1ppm de tetrabutóxido de titanio y 5 ppm de octoato de estaño se introdujeron a temperatura ambiente a un matraz redondo con un volumen de 12 litros. La mezcla se calentó lentamente a 180 °C mientras se agitaba y luego se dejó durante 3 horas a esta temperatura (agitando). Mientras tanto, el agua generada se retiraba mediante destilación a presión atmosférica.

- 40 Después, la mezcla se calentó al vacío a 220 °C y a esta temperatura se dejó a un vacío de 40 mbar, hasta que se logró un índice ácido menor a 1 mg de KOH/g. El polioli de poliéster líquido resultante presentó los siguientes valores característicos:

Índice de hidroxilo: 112.0 mg KOH/g

Índice ácido: 0.04 mg KOH/g

Agua: 0,004 (% en peso)

Viscosidad: 175 mPa·s (a 75 °C)

Índice de color: 380 APHA/Hazen

5 **Ejemplo 4**

4754.2 g de ácido sebácico, 2092.9 g de 1,3-propandiol, 160 ppm de Irgafos 38 (de Ciba), 1 ppm de tetrabutóxido de titanio y 5ppm de octoato de estaño se introdujeron a temperatura ambiente a un matraz redondo con un volumen de 12 litros. La mezcla se calentó lentamente a 180 °C y luego se dejó por 3 horas a esta temperatura (agitando). Mientras tanto se retiraba el agua generada mediante destilación a presión atmosférica.

- 10 Después, la mezcla se calentó a 220 °C al vacío y se dejó a esta temperatura a un vacío de 40 mbar, hasta que se logró un índice ácido menor a 1 mg de KOH/g. El polioliol de poliéster líquido resultante presentó los siguientes valores característicos:

Índice de hidroxilo: 79.2 mg KOH/g

Índice ácido: 0.7 mg KOH/g

- 15 Agua: 0.003 (% en peso)

Viscosidad: 370 mPa·s (a 75 °C)

Índice de color: 260 APHA/Hazen

Ejemplo 5

- 20 4754.2 g de ácido sebácico, 2092.9 g de 1,3-propandiol, 1600 ppm de Irgafos 38 (de Ciba), 1 ppm de tetrabutóxido de titanio y 5ppm de octoato de estaño se introdujeron a temperatura ambiente a un matraz redondo con un volumen de 12 litros. La mezcla se calentó lentamente a 180 °C y luego se dejó por 3 horas a esta temperatura (agitando). Mientras tanto se retiraba el agua generada mediante destilación a presión atmosférica.

- 25 Después, la mezcla se calentó a 220 °C al vacío y se dejó a esta temperatura a un vacío de 40 mbar, hasta que se logró un índice ácido menor a 1 mg de KOH/g. El polioliol de poliéster líquido resultante presentó los siguientes valores característicos:

Índice de hidroxilo: 73.0 mg KOH/g

Índice ácido: 0.6 mg KOH/g

Agua: 0.004 (% en peso)

Viscosidad: 260 mPa·s (a 75 °C)

- 30 Índice de color: 195 APHA/Hazen

Ejemplo 6

- 35 4754.2 g de ácido sebácico, 2092.9 g de 1,3-propandiol, 8000 ppm de Irgafos 38 (de Ciba), 1 ppm de tetrabutóxido de titanio y 5ppm de octoato de estaño se introdujeron a temperatura ambiente a un matraz redondo con un volumen de 12 litros. La mezcla se calentó lentamente a 180 °C y luego se dejó por 3 horas a esta temperatura (agitando). Mientras tanto se retiraba el agua generada mediante destilación a presión atmosférica.

- Después, la mezcla se calentó a 220 °C al vacío y se dejó a esta temperatura a un vacío de 40 mbar, hasta que se logró un índice ácido menor a 1 mg de KOH/g. El polioliol de poliéster líquido resultante presentó los siguientes valores característicos:

Índice de hidroxilo: 73.7 mg KOH/g

- 40 Índice ácido: 0.1 mg KOH/g

Agua: 0.002 (% en peso)

Viscosidad: 380 mPa·s (a 75 °C)

Índice de color: 135 APHA/Hazen

Ejemplo 7

5 4754.2 g de ácido sebácico, 2092.9 g de 1,3-propandiol, 2200 ppm de Irgafos TNPP (de Ciba), 1 ppm de tetrabutóxido de titanio y 5ppm de octoato de estaño se introdujeron a temperatura ambiente a un matraz redondo con un volumen de 12 litros. La mezcla se calentó lentamente a 180 °C y luego se dejó por 3 horas a esta temperatura (agitando). Mientras tanto se retiraba el agua generada mediante destilación a presión atmosférica.

10 Después, la mezcla se calentó a 220 °C al vacío y se dejó a esta temperatura a un vacío de 40 mbar, hasta que se logró un índice ácido menor a 1 mg de KOH/g. El polioli de poliéster líquido resultante presentó los siguientes valores característicos:

Índice de hidroxilo: 77.4 mg KOH/g

Índice ácido: 0.55 mg KOH/g

Agua: 0.002 (% en peso)

Viscosidad: 380 mPa·s (a 75 °C)

15 Índice de color: 150 APHA/Hazen

Ejemplo 8

20 4754.2 g de ácido sebácico, 2092.9 g de bio-1,3-propandiol (de DuPont), 800 ppm de Irgafos TNPP (de Ciba), 1 ppm de tetrabutóxido de titanio y 5ppm de octoato de estaño se introdujeron a temperatura ambiente a un matraz redondo con un volumen de 12 litros. La mezcla se calentó lentamente a 180 °C y luego se dejó por 3 horas a esta temperatura (agitando). Mientras tanto se retiraba el agua generada mediante destilación a presión atmosférica.

Después, la mezcla se calentó a 220 °C al vacío y se dejó a esta temperatura a un vacío de 40 mbar, hasta que se logró un índice ácido menor a 1 mg de KOH/g. El polioli de poliéster líquido resultante presentó los siguientes valores característicos:

Índice de hidroxilo: 78,6 mg KOH/g

25 Índice ácido: mg KOH/g

Agua: 0,60 (% en peso)

Viscosidad: 370 mPa·s (a 75 °C)

Índice de color: 190 APHA/Hazen

Ejemplo 9

30 4627.6 g de ácido sebácico, 2198.0 g de 1,3-propandiol, 800 ppm de Irgafos 38 (de Ciba), 1ppm de tetrabutóxido de titanio y 5ppm de octoato de estaño se introdujeron a temperatura ambiente a un matraz redondo con un volumen de 12 litros. La mezcla se calentó lentamente a 180 °C y luego se dejó por 3 horas a esta temperatura (agitando). Mientras tanto se retiraba el agua generada mediante destilación a presión atmosférica.

35 Después, la mezcla se calentó a 220 °C al vacío y se dejó a esta temperatura a un vacío de 40 mbar, hasta que se logró un índice ácido menor a 1 mg de KOH/g. El polioli de poliéster líquido resultante presentó los siguientes valores característicos:

Índice de hidroxilo: 115.6 mg KOH/g

Índice ácido: 0.37 mg KOH/g

Agua: 0,003 (% en peso)

40 Viscosidad: 200 mPa·s (a 75 °C)

Índice de color: 128 APHA/Hazen

Ejemplo 10

4627.6 g de ácido sebácico, 2198.0 g de 1,3-propandiol, 800 ppm de Irgafos P-EPQ (de Ciba), 1 ppm de tetrabutoxido de titanio y 5ppm de octoato de estaño

Índice de hidroxilo: 116.1 mg KOH/g

5 Índice ácido: 0.10 mg KOH/g

Agua: 0,005 (% en peso)

Viscosidad: 182 mPa·s a 75 °C

Índice de color: 237 APHA/Hazen

Procedimiento general para la producción de poliuretanos termoplásticos (TPUs)

- 10 En un cubo de hojalata de 2 litros se mezclaron, adicionando uno a otro, la cantidad de polioli indicada en la tabla 2, del ejemplo o del ejemplo comparativo correspondientes y los aditivos KV1 y S1-S3 indicados en la tabla 2 con el polioli de poliéster calentado a 80 °C. Después de calentar posteriormente la mezcla a 80 °C, se adicionó MDI (4,4-metildiisocianato) de acuerdo con la tabla 2 y se revolvió hasta que la temperatura de la reacción isotérmica subió a 110°C. A continuación, la masa de reacción se vertió a una fuente plana y a 125 °C se acondicionó térmicamente
- 15 durante 10 minutos sobre una plancha de calentamiento. Después, la corteza formada se acondicionó térmicamente en una cabina de calentamiento a 80 °C durante 15 horas. Luego, la corteza fue granulada y se procesó en placas de prueba de 2 mm y 6 mm de acuerdo con métodos de procedimiento general para TPU.

Tabla 1: Materias primas para poliuretanos

Denominación	Nombre de producto	Composición química
Poliol	Poliol de poliéster	Poliolos producidos de manera correspondiente a los ejemplos previos o comerciales: adipato de butilo, peso molecular: 1000g/mol, funcionalidades: 2
KV1	Alargador de cadena	Butan-1,4-diol
Isocianato	MDI	Diisocianato de difenilmetano
S1	Estabilizante de hidrólisis	Carbodiimida polimérica
S2	Antioxidante 1	Tetrakis-[metilen-(3,5-di-ter.-butil-4-hidroxihidrocinnamato)]-metano
S3	Antioxidante 2	Fosfito de tris(nonilfenilo)

20

Tabla 2: Resumen de la composición de los TPUs (moldeo a mano)

	Poliol de poliéster según el tipo de ejemplos previos [g]	KV [g]	MDI [g]	S1 [g]	S2 [g]	S3 [g]
TPU 2 ¹	Ejemplo comparativo 2	1000	232,92	816,88	8,0	-
TPU 3 ¹	Ejemplo 6	1000	232,58	814,21	8,0	-
TPU 4 ¹	Ejemplo 7	1000	234,20	826,83	8,0	8,00
TPU 5 ¹	Ejemplo 8	1000	234,74	832,04	10,00	7,40
TPU 6 ²	poliol comprado	1000	149,04	670,00	8,00	-
TPU 7 ²	poliol comprado	1000	149,04	670,00	8,00	7,78
TPU 8	Ejemplo 3	700	174,73	662,80	5,60	7,78
TPU 9	Ejemplo 3	700	174,73	662,80	5,60	7,84
TPU 10 ¹	Ejemplo 9	700	175,86	671,54	5,60	7,84
TPU 11 ¹	Ejemplo 10	700	176,01	672,75	5,60	7,84

¹) Materia prima de fuentes renovables
²) poliol comprado: adipato de butilo, peso molecular: 1000 g/mol, funcionalidades: 2 según tabla 1

Tabla 3: Propiedades mecánicas de los poliuretanos

	Dureza	Resistencia a la tracción	Estiramiento hasta desgarrar	Resistencia al desgarramiento progresivo	Abrasión	Densidad	MFR (Melt-flow-rate o tasa de flujo de material fundido)	YI (Yellow-Index, o índice de amarillo no acondicionado)
	[Shore D]	[MPa]	[%]	[N/mm]	[mm ³]	[g/cm ³]	[g/10min]	[]
Medida según la Norma	DIN 53505	DIN 53504	DIN 53504	DIN ISO 34-1, B (b)	DIN ISO 4649	DIN EN ISO 1183-1, A	DIN EN ISO 1133	ASTM E313
TPU 2	50	34	470	114	86	1,189	43,3 (200°C/21,6kg)	29
TPU 3	58	49	420	135	36	1,188	29,6 (200°C/21,6kg)	6,0
TPU 4	49	52	420	132	26	1,188	15,4 (210°C/21,6kg)	8,2
TPU 5	52	53	470	138	28	52	35,8 (210°C/10kg)	19
TPU 6	51	68	480	109	35	1,216	35 (190°C/21,6kg)	5,8
TPU 7	51	57	480	110	26	1,216	35,1 (190°C/21,6kg)	1,2
TPU 8	51	26	470	117	120	1,199	77,5 (210°C/2,16kg)	14,0
TPU 9	50	27	450	126	114	1,198	63,0 (210°C/2,16kg)	16,0
TPU 10	64	50	460	171	37	1,2	37,7 (230°C/2,16kg)	11,4
TPU 11	63	40	430	166	44	1,2	30,6 (230°C/2,16kg)	13,1

ES 2 557 289 T3

La dureza, la resistencia a la tracción, el estiramiento hasta desgarre, la resistencia al desgarramiento progresivo, la abrasión y la densidad se midieron de acuerdo con la norma DIN correspondientemente indicada.

A continuación se presenta 1 hoja de dibujo.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para producir un poliol de poliéster que comprende los siguientes pasos de proceso:
- (a) preparación de una mezcla de reacción que contiene los siguientes componentes:
- 5 A: al menos un ácido carboxílico obtenido a partir de materias primas naturales, el cual tiene al menos dos grupos de ácido, seleccionado del grupo compuesto por: ácido sebácico, ácido azelaico ácido dodecandioico y ácido succínico;
- B: al menos un alcohol polihídrico,
- C: al menos un compuesto de fosfito orgánico,
- D: al menos un ácido de Lewis;
- 10 (b) calentamiento de la mezcla de reacción a una temperatura de al menos 160 °C y separación del agua generada durante la reacción;
- (c) calentamiento de la mezcla de reacción a una temperatura de al menos 210 °C a una presión por debajo de 1013 mbar durante un lapso de tiempo de 0,1 a 25 horas.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la preparación de la mezcla de reacción en el paso de proceso (a) se efectúa de tal manera que primero se mezclan los componentes A, B y D y solamente a continuación se adiciona el componente C.
- 15 3. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el componente A es un ácido sebácico obtenido a partir de materias primas renovables.
4. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el componente B es un diol de C₂ a C₆ alifático.
- 20 5. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el componente B es 1,3-propandiol o 1,4-butandiol.
6. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el componente C es al menos un compuesto de fosfito orgánico que se selecciona del grupo compuesto por fosfito de bis(2,4-di-ter-butil-6-metilfenil)-etilo, fosfito de tris(nonilfenilo) o el producto de reacción de tricloruro de fósforo con 1,1'-bifenil y 2,4-bis(ter.-butil)fenol.
- 25 7. Poliols de poliéster que pueden obtenerse mediante un proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6.
8. Poliol de poliéster según la reivindicación 7 en el cual como componente A se utiliza ácido sebácico obtenido de materias primas renovables y como componente B se utiliza un diol.
- 30 9. Proceso para producir un poliuretano mediante la conversión de un poliol de poliéster producido mediante un proceso de las reivindicaciones 1 a 6 con uno o varios diisocianatos orgánicos.
10. Poliuretano termoplástico que puede obtenerse mediante un proceso según la reivindicación 9.
11. Utilización de un poliol de poliéster preparado mediante un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 a 6 para la producción de poliuretanos.
- 35 12. Utilización de un poliuretano termoplástico según la reivindicación 10 para producir cuerpos moldeados, mangueras, láminas o fibras.
13. Cuerpos moldeados, láminas, mangueras o fibras producidas a partir de poliuretano termoplástico según la reivindicación 10.

