

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 734**

51 Int. Cl.:

C07C 67/60 (2006.01)

C07C 69/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.07.2008 E 08012181 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2012 EP 2045233**

54 Título: **Procedimiento para el mejoramiento del color de diésteres de oligoglicoles con ácidos carboxílicos**

30 Prioridad:

04.10.2007 DE 102007047345

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

21.03.2013

73 Titular/es:

**CELANESE CHEMICALS EUROPE GMBH
(100.0%)
FRANKFURTER STRASSE 111
61476 KRONBERG, DE**

72 Inventor/es:

**BERGER, GÜNTHER;
HAASE, WOLFGANG;
STRUTZ, HEINZ DR. y
TRAUTMANN, HEINZ**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 398 734 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 el mejoramiento del color de diésteres de oligoglicoles con ácidos carboxílicos

5 El invento se refiere a un procedimiento para el mejoramiento del color de diésteres de oligoglicoles con ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados mediante la introducción de oxígeno o de gases que contienen oxígeno en el éster en bruto y una subsiguiente destilación en condiciones moderadas.

10 Los ésteres de oligoglicoles con ácidos carboxílicos son unos compuestos de ésteres, que están constituidos a base de dioles o respectivamente de éter-dioles como componente alcohólico y de ácidos monocarboxílicos como componente ácido.

15 Los ésteres de oligoglicoles con ácidos carboxílicos encuentran una amplia utilización como agentes plastificantes para materiales sintéticos, agentes de revestimiento, masas de hermetización, y artículos de caucho y de caucho vulcanizado. Ellos entran en interacción física con ciertas sustancias termoplásticas macropoliméricas, sin reaccionar químicamente, de manera preferida por su capacidad de disolución e hinchamiento. Para esto, se forma un sistema homogéneo, cuya región termoplástica se ha desplazado hacia temperaturas más bajas en comparación con los polímeros originales. Mediante una elección y una dosificación deliberadas de determinados ésteres de oligoglicoles con ácidos monocarboxílicos se pueden ajustar exactamente las propiedades mecánicas, tales como la dureza, la flexibilidad en frío y la resistencia mecánica de los polímeros según sea su sector de empleo.

20 Con el fin de abrir a los ésteres de oligoglicoles con ácidos carboxílicos unos sectores de uso lo más amplios que sean posibles, ellos tienen que cumplir una serie de criterios. En el caso ideal, ellos deberían ser inodoros, incoloros, y estables frente a la luz, el frío y el calor. Además de esto, se espera que ellos sean insensibles frente al agua, difícilmente combustibles y poco volátiles, así como que no dañen a la salud. Por lo demás, su preparación debe de ser sencilla y, con el fin de satisfacer los requisitos ecológicos, debe de efectuarse mediando evitación de materiales de desecho, tales como unas aguas residuales que contienen productos secundarios no reutilizables y sustancias dañinas contaminantes.

30 Los ésteres de oligoglicoles con ácidos carboxílicos contienen como componente alcohólico unos dioles o respectivamente éter-dioles, en particular etilenglicol, di(etilenglicol), tri(etilenglicol) y tetra(etilenglicol). Los ésteres de oligoglicoles con ácidos carboxílicos se pueden preparar de diferentes maneras. Junto a la reacción de un alcohol y un ácido, eventualmente en presencia de catalizadores de carácter ácido, en la práctica se usan todavía otros procesos, p.ej. la conversión química de un diol con un halogenuro de ácido, la transesterificación de un éster de ácido carboxílico con un diol y la reacción por adición del óxido de etileno con el ácido carboxílico (etoxilación). A la escala industrial, los ésteres de oligoglicoles con ácidos monocarboxílicos se obtienen mediante una reacción directa de un diol con un ácido carboxílico o mediante una etoxilación, dándose la preferencia a la reacción directa de un diol con un ácido carboxílico, puesto que este procedimiento se puede llevar a cabo sin ningún gasto especial en unos aparatos sencillos, fácilmente accesibles comercialmente, y proporciona unos productos químicamente uniformes. En contraposición con esto, la etoxilación requiere unos medios técnicos extensos, complejos y caros, y además requiere unas altas medidas técnicas de seguridad a causa del comportamiento químicamente agresivo del óxido de etileno. Además de ello, la reacción con el óxido de etileno no es muy selectiva y da lugar a unas mezclas de compuestos con diferentes longitudes de las cadenas.

45 La esterificación directa de alcoholes con ácidos carboxílicos pertenece a las operaciones básicas de la química orgánica.

50 Con el fin de dirigir la reacción en dirección hacia el éster de un oligoglicol con un ácido carboxílico, es conveniente eliminar continuamente el agua de reacción. A partir de la obra *Fatty Acids in Industry (Ácidos grasos en la industria)* (1989), capítulo 9, *Polyoxyethylene Esters of Fatty Acids (Ésteres de polioxi-etilenos con ácidos grasos)*, se conocen unas medidas técnicas adecuadas, tales como la destilación azeotrópica en presencia de un disolvente no miscible con agua, el calentamiento de la mezcla de reacción mediando conducción a su través de un gas inerte, la realización de la reacción bajo un vacío o en presencia de un agente de desecación. La reacción se puede efectuar en ausencia de catalizadores, pero requiere entonces unas temperaturas más altas y unos más largos períodos de tiempo de reacción. Ambas condiciones de reacción se pueden moderar mediante el empleo de unos catalizadores de carácter ácido. Junto al ácido sulfúrico, los catalizadores preferidos son ciertos ácidos orgánicos tales como el ácido p-toluenosulfónico así como ciertos intercambiadores de cationes del tipo de un poli(ácido estireno-sulfónico).

60 Un criterio cualitativo importante para el empleo de ésteres de oligoglicoles con ácidos carboxílicos como agentes plastificantes es su índice cromático. Así, p.ej. para la producción de artículos transparentes de materiales sintéticos, tal como la de láminas transparentes, es necesaria la utilización de unos ésteres de oligoglicoles con ácidos carboxílicos lo más incoloros que sean posibles. El ajuste de un índice cromático bajo, necesario para muchos sectores de uso, mediante una destilación convencional a través de una columna es difícil y por regla general poco exitoso. Más allá de una intensificación del color, una prolongada carga térmica en una destilación convencional a través de una columna puede dar lugar también a un desdoblamiento multiplicado del éster. El aumento, vinculado con esto, del índice de acidez del éster es desventajoso para muchas aplicaciones.

Mediante la adición posterior de agentes blanqueantes o de agentes de clarificación, tal como por ejemplo de un carbón activo, se puede mejorar el índice cromático. Estas medidas técnicas hacen necesaria, sin embargo, una etapa adicional de tratamiento o respectivamente de filtración, que da lugar además todavía a pérdidas de productos y plantea problemas de evacuación a vertederos para el agente absorbente consumido. La adición de agentes blanqueantes, que con frecuencia se pueden separar sólo difícilmente o que incluso ya no se pueden separar desde el éster de un oligoglicol con un ácido monocarboxílico, puede perjudicar a las propiedades técnicas de aplicaciones.

Unos ésteres de ácidos carboxílicos con un color claro se obtienen, de acuerdo con el documento de patente alemana DE 197 20257 C1, también mediante el recurso de que la reacción catalítica de esterificación se lleva a cabo en presencia de un ácido fosfínico y de unas sales de estaño. Si se lleva a cabo la esterificación según este procedimiento, entonces los compuestos fosforados se pueden separar fácilmente por lavado en presencia de las sales de estaño, y se obtiene un éster con un contenido de fósforo solamente pequeño, pero manifiestamente detectable. Éste puede dar lugar a problemas técnicos de aplicaciones al emplear el agente plastificante.

Una purificación posterior de unos compuestos de ésteres con peróxido de hidrógeno es un procedimiento conocido a partir de la técnica (compárese p.ej. la obra de H. Suter, Phtalsäureanhydrid und seine Verwendung (El anhídrido de ácido ftálico y su utilización), editorial Dr. Dietrich Steinkopf Verlag, Darmstadt 1972, página 80). En el caso de este procedimiento, el trato con el agresivo peróxido de hidrógeno requiere unos aparatos y unos recipientes dispuestos por separado así como unas medidas técnicas especiales de seguridad. Además, el agua, introducida al realizar el blanqueo con peróxido de hidrógeno y que resulta de la descomposición del peróxido de hidrógeno, se tiene que eliminar en una etapa adicional de desecación, con el fin de satisfacer el requisito de especificación de muchos usos del agente plastificante.

Además de esto, en el documento de solicitud de patente belga BE 519 660 A se divulga el mejoramiento del color de ciertos agentes plastificantes, p.ej. del di-(2-etil-hexanoato) de tri(etilenglicol), mediante un tratamiento con hidrógeno. El documento de patente de los EE.UU. US-A-3 891 694 describe la descoloración de ciertos agentes plastificantes, tales como p.ej. el éster dioctílico de ácido adípico, por calentamiento con un perácido (p.ej. ácido peracético) en vacío.

En el caso de los procedimientos conocidos es desventajosa, por un lado, la introducción de sustancias auxiliares, que se pueden separar por lavado sólo hasta cierto punto y no de un modo completo desde el éster de un oligoglicol de un ácido carboxílico, o, por otro lado, el trabajo con peróxido de hidrógeno, que requiere unas medidas técnicas adicionales de seguridad y consiguientes.

La misión del invento ha consistido en poner a disposición un procedimiento sencillo para el mejoramiento del color de diésteres de oligoglicoles con ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados, que proporcione tales diésteres con un bajo índice cromático. En este contexto se concede una importancia especial al hecho de que el proceso se pueda realizar con unos medios técnicos sencillos, asegure unos largos períodos de tiempo de funcionamiento, proporcione durante el período de tiempo de funcionamiento unos productos con un índice cromático invariablemente pequeño y a ser posible no produzca ningún producto de acoplamiento.

El invento consiste en un procedimiento para el mejoramiento del color de diésteres de oligoglicoles, que se obtienen mediante una esterificación de ácidos monocarboxílicos alifáticos, acíclicos, saturados, lineales o ramificados, con 3 hasta 20 átomos de carbono en la molécula, con un monoglicol o un glicol oligomérico. Él está caracterizado porque el diéster de un oligoglicol de un ácido carboxílico en bruto, que está bajo una presión reducida, es gaseado a una temperatura de 20 a 230°C por introducción de oxígeno o de gases que contienen oxígeno hasta llegar a como máximo la presión normal, y al mismo tiempo o a continuación es sometido a una destilación.

Sorprendentemente, se encontró que el índice cromático del éster en bruto se puede mejorar manifiestamente, cuando el éster en bruto - como es de esperar o respectivamente necesario para muchos compuestos orgánicos - no es mantenido en unas condiciones lo más inertes que sean posibles, tales como un vacío o un gas inerte, sino que el producto en bruto, calentado y que está bajo un vacío, es gaseado mediante la adición de oxígeno o de gases que contienen oxígeno, tales como, por ejemplo, aire, hasta llegar a como máximo la presión normal y tan sólo entonces se destila.

Un mejoramiento del índice cromático del éster en bruto se consigue asimismo cuando durante la destilación en vacío se permite en pequeña extensión la entrada de oxígeno o de gases que contienen oxígeno, tales como p.ej. aire. En este caso, el gas se conduce dosificadamente como un "aire falso" a través del equipo de destilación propiamente dicho.

También es sorprendente el hecho de que el método encontrado del mejoramiento del color por oxidación no repercute desventajosamente sobre el índice de peróxido, que es importante desde el punto de vista de la técnica de aplicaciones, del diéster de un oligoglicol de un ácido carboxílico ni sobre su contenido de agua.

La realización del procedimiento conforme al invento no está restringida a un determinado equipo. El gaseo con oxígeno o con un gas que contiene oxígeno no plantea unos requisitos aparativos especiales, siempre y cuando que sea posible una distribución del gas introducido. Para la destilación subsiguiente (o que eventualmente transcurre simultáneamente) del descrito procedimiento conforme al invento se pueden utilizar todos los aparatos, que son conocidos para un experto en la especialidad y usuales en el comercio, a fin de purificar por destilación unos líquidos de alto punto de ebullición, cuyos puntos de ebullición incluso a unas presiones de menos que 1 mbar están situados a altas temperaturas, por ejemplo por encima de 150°C. Unos aparatos preferidos, en los que se puede llevar a cabo el procedimiento conforme al invento, son unos evaporadores de recorrido corto o unos evaporadores de capa fina con una carga previa de destilación, agitada y/o hecha circular por bombeo, para realizar el gaseo.

En el caso del procedimiento conforme al invento para el mejoramiento del color de unos ésteres de oligoglicoles con ácidos carboxílicos en bruto teñidos, al producto en bruto que ha resultado al realizar la esterificación y que se encuentra bajo una presión de < 100 mbar a una temperatura de por lo general 20 a 230°C, de manera preferida de 60 a 190°C y en particular de 120 a 150°C, se le añade(n) de un modo escalonado oxígeno o unos gases que contienen oxígeno, de manera preferida aire, hasta que la presión en la carga previa de destilación haya aumentado hasta como máximo la presión normal, de manera preferida hasta 500 mbar. La temperatura al realizar la dosificación y la cantidad dosificada del gas que debe de ser introducido dependen del tipo y de las propiedades del éster en bruto que debe de ser tratado.

La introducción del gas se puede efectuar mediante una sencilla ventilación de la carga previa de destilación.

Se ha acreditado como conveniente, no obstante, hacer burbujear el gas utilizado para el tratamiento a través de un tubo de inmersión directamente a través del éster en bruto. Es especialmente conveniente proveer al tubo de inmersión de una frita (cuerpo sinterizado), con el fin de conseguir una distribución lo más fina que sea posible del gas utilizado en el líquido. Durante el tratamiento con oxígeno o con un gas que contiene oxígeno, el éster en bruto de manera preferida es agitado o hecho circular por bombeo, con el fin de conseguir también de esta manera un contacto óptimo del gas entrante con el componente que tiñe al éster en bruto.

La destilación subsiguiente del éster en bruto tratado de esta manera se efectúa a continuación en unas condiciones lo más moderadas que sean posibles en lo que respecta a la carga térmica y/o al período de tiempo de permanencia. Para la destilación propiamente dicha se adecuan por lo tanto aquellos aparatos de destilación, que permiten una destilación moderada. Éstos son de manera preferida unos aparatos que permiten también a la escala de producción una presión menor que 5 mbar y una carga térmica lo más pequeña o respectivamente lo más breve que sea posible del éster tratado previamente. Las condiciones concretas de temperatura y de presión se orientan al respectivo diéster de un oligoglicol de un ácido carboxílico que debe de ser purificado, y ellas son fácilmente determinables mediante ensayos rutinarios.

En otra forma de realización adicional del procedimiento conforme al invento, el tratamiento conforme al invento del éster en bruto se lleva a cabo durante la destilación. Las cantidades del gas que se deben de introducir en este caso en el equipo de destilación propiamente dicho son sólo pequeñas y por lo general se han de dimensionar de tal manera que la destilación se puede hacer funcionar además a unas presiones situadas por debajo de 500 mbar y por consiguiente bajo una carga térmica lo más moderada que sea posible y con un breve período de tiempo de permanencia. Las condiciones concretas de temperatura y presión se orientan hacia el respectivo diéster de un oligoglicol de un ácido carboxílico que debe de ser purificado.

En particular, se adecuan los evaporadores de capa fina o los evaporadores de recorrido corto.

La destilación se puede llevar a cabo de una manera tanto continua como también discontinua, independientemente de que la destilación se efectúe a continuación de o durante el gaseo conforme al invento.

La cantidad del material destilado se sitúa por lo general en 30 hasta 95 % en peso, de manera preferida en 50 hasta 90 % en peso y en particular en 75 hasta 85 % en peso del producto empleado. El producto de colas resultante puede ser sometido a una renovada destilación, pudiéndose someter el material destilado, que resulta en este caso, de nuevo al tratamiento conforme al invento con oxígeno o con gases que contienen oxígeno, pero frecuentemente esto no es necesario, puesto que el material destilado procedente del producto de colas resultante ya tiene un índice cromático satisfactorio.

De esta manera se obtiene aproximadamente un 92 % en peso del éster en bruto empleado como un material destilado de color claro, que por lo general tiene un índice cromático de Hazen de menos que 20 Hazen (HZ). La determinación según Hazen es un método habitual para la caracterización cromática de líquidos transparentes (Römpps Chemie Lexikon, 9ª edición, tomo 2, página 1.306).

El material remanente en el colector de colas se puede emplear de nuevo en el caso de una destilación consiguiente, de tal manera que el rendimiento total durante un período de tiempo más largo puede ser de más que 95 % en peso.

La ventaja del procedimiento conforme al invento se encuentra en el hecho de que se puede llevar a cabo sin ningún gran gasto aparativo adicional en unos aparatos que están presentes y son usados en cualquier caso para los tratamientos convencionales por destilación. Además, el mejoramiento del color mediante un gaseo con oxígeno o con un gas que contiene oxígeno, con una destilación subsiguiente o simultánea, no da lugar a unos productos de acoplamiento, que posteriormente deban de ser eliminados todavía en una etapa adicional.

Los ácidos monocarboxílicos utilizados para la preparación de los ésteres de oligoglicoles con ácidos carboxílicos alifáticos son unos ácidos carboxílicos alifáticos, acíclicos, saturados, lineales o ramificados. Ejemplos de ácidos carboxílicos como el componente ácido para los ésteres de oligoglicoles con ácidos carboxílicos son ácido n-propiónico, ácido n-butírico, ácido isobutírico, ácido n-pentanoico, ácido 2-metil-butírico, ácido 3-metil-butírico, ácido 2-metil-pentanoico, ácido 2-etil-butírico, ácido n-hexanoico, ácido n-heptanoico, ácido 2-metil-hexanoico, ácido 2-etil-hexanoico, ácido n-nonanoico, ácido 2-metil-octanoico, ácido isononanoico, ácido n-decanoico, ácido 2-metil-undecanoico, ácido isoundecanocarboxílico y ácido isotridecanocarboxílico.

Los mono-, di-, tri- y tetra(etilenglicoles) utilizados como materiales de partida son unos agentes químicos producidos a escala industrial. La sustancia de base para su preparación es el óxido de etileno, a partir del cual se puede obtener a gran escala técnica el mono(etilenglicol) por calentamiento con agua bajo presión. El di(etilenglicol) se obtiene mediante etoxilación a partir del etilenglicol. El tri(etilenglicol) resulta, al igual que el tetra(etilenglicol), como un producto secundario al realizar la hidrólisis del óxido de etileno para la preparación del mono(etilenglicol). No obstante, ambos compuestos pueden ser sintetizados también por reacción del mono(etilenglicol) con óxido de etileno.

El procedimiento de purificación conforme al invento se adecua especialmente para aquellos diésteres de oligoglicoles con ácidos carboxílicos, que se obtienen por una esterificación de ácidos monocarboxílicos de C₅ a C₁₃ alifáticos saturados, en particular de ácidos monocarboxílicos de C₄ a C₉, tales como, por ejemplo, el ácido 2-metil-pentanoico o el ácido n-heptanoico, con mono-, di-, tri- o tetra(etilenglicol).

La esterificación de ácidos carboxílicos con glicoles es un procedimiento conocido a partir del estado de la técnica. La esterificación se puede efectuar en ausencia de un catalizador, con la ventaja de que se evita aportar sustancias ajenas a la mezcla de reacción. No obstante, entonces se tienen que mantener por lo general unas temperaturas más altas de reacción, con el fin de hacer transcurrir la reacción con una velocidad suficientemente alta. Además, una carga térmica excesiva puede dar lugar a un daño para el éster y a una intensificación del color. Si no se emplea ningún catalizador adicional, con el fin de aumentar la velocidad de reacción, se recomienda entonces utilizar un exceso del ácido carboxílico, que sirve al mismo tiempo como componente de la reacción para el glicol y como catalizador. Frecuentemente, se añaden, sin embargo, también los usuales catalizadores de esterificación, tales como ácido sulfúrico, ácido p-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico o ácido fosfórico.

Los diésteres de oligoglicoles con ácidos carboxílicos en bruto, obtenidos según las etapas conocidas de procedimiento, son por regla general unos líquidos viscosos a la temperatura ambiente, que tienen un color desde amarillo claro hasta pardo claro, pudiendo unos largos períodos de tiempo de esterificación, unas altas temperaturas de esterificación o unas altas concentraciones del catalizador conducir por lo general a unos productos en bruto teñidos más intensamente.

La esterificación se puede llevar a cabo con unas cantidades estequiométricas de un alcohol y de un ácido. De manera preferida, el glicol se hace reaccionar con el ácido en exceso, con el fin de alcanzar una conversión química lo más completa que sea posible del diol. Además, un exceso del ácido se puede eliminar más fácilmente por destilación a partir de la mezcla en bruto.

Para la eliminación del agua de reacción se puede añadir un agente formador de azeótropos. Como agentes formadores de azeótropos se adecuan unos disolventes inertes, tales como p.ej. tolueno. Sin embargo, también un ácido carboxílico en exceso puede actuar como un agente formador de azeótropos. Mediante la captura y separación de la mezcla de agua y del azeótropo, separada por destilación, se puede vigilar la evolución de la reacción de un modo sencillo. El agente formador de azeótropos, separado, se devuelve a continuación sin más purificación al proceso de esterificación.

Otras variantes de procedimiento consisten en eliminar el agua de reacción haciendo pasar a través de la mezcla un gas inerte, mediando aplicación de una depresión o mediante adición de un agente de desecación.

Por lo general, el proceso de esterificación se lleva a cabo a unas temperaturas de aproximadamente 100 hasta 250°C y a unas presiones desde la presión normal hasta 1 mbar.

La mezcla en bruto resultante después de haberse terminado la reacción y eventualmente después de la eliminación por destilación del exceso del ácido carboxílico o respectivamente después de la separación del catalizador, por regla general ya está muy limpia en cuanto a la composición química y sólo requiere todavía un mejoramiento del color.

Los diésteres de oligoglicoles con ácidos carboxílicos teñidos son sometidos a continuación al procedimiento de purificación conforme al invento. Para la realización exitosa del procedimiento de purificación conforme al invento carece de importancia según qué variante de esterificación escogida hubiese sido preparado el especial diéster de un oligoglicol de un ácido carboxílico.

5 Los diésteres de oligoglicoles con ácidos carboxílicos purificados según el procedimiento conforme al invento resultan como unos líquidos de color claro, que se adecuan como agentes plastificantes para todas las sustancias termoplásticas macromoleculares habituales. Ellos se han acreditado especialmente como una adición a un poli(vinil-butiral), que se utiliza en mezcla con diésteres de oligoglicoles con ácidos carboxílicos como una capa intermedia para la producción de vidrios de múltiples capas o de materiales compuestos.

En los siguientes Ejemplos se ilustra más detalladamente el procedimiento conforme al invento. Sin embargo, éste no está restringido a la forma de realización descrita.

15 **Preparación del di-heptanoato de tri(etilenglicol):**

En un matraz de múltiples bocas con una capacidad de 10 l (equipado con un agitador, un dispositivo de introducción por burbujeo de N₂, una conexión con un vacío, una columna y un separador de agua) se mezclan bajo nitrógeno 3,26 kg (25,1 moles) de ácido heptanoico (pureza: 99 %), 1,1 kg de un ácido heptanoico recuperado a partir de una tanda precedente (que es una mezcla a base de ácido heptanoico y di-heptanoato de tri(etilenglicol) con una proporción de 53 % de ácido heptanoico; 4,5 moles)) y 2,16 kg (14,4 moles) de tri(etilenglicol) (pureza: 99,7 %) y se calientan a la temperatura de reflujo. El agua de reacción se separa de la fase orgánica en el dispositivo separador y se retira; la fase orgánica se devuelve al matraz de reacción. Después de haber separado más de la mitad del agua de reacción calculada, se introducen posteriormente otros 0,46 kg (3,5 moles) de ácido heptanoico. Después de que el agua de reacción se hubo retirado ampliamente, el ácido heptanoico en exceso en mezcla con el producto se separa por destilación a una presión disminuida continuamente de hasta < 1 mbar y a una temperatura de 180 - 220°C, hasta que en el colector de colas se haya alcanzado un contenido de ácido de < 0,02 %. El di-heptanoato de tri(etilenglicol) en bruto permanece en el colector de colas como un producto de color amarillento.

30 Rendimiento en bruto: 5,3 kg

Purificación del di-heptanoato de tri(etilenglicol) en bruto:

En un matraz de múltiples bocas con una capacidad de 10 l (equipado con un agitador, un dispositivo de introducción por burbujeo de N₂ o respectivamente de aire y con una conexión con un vacío) se introducen 5,3 kg del di-heptanoato de tri(etilenglicol) en bruto bajo nitrógeno y a continuación se ponen bajo una presión de aproximadamente 100 mbar mediando agitación a la temperatura ambiente. A continuación, el producto en bruto se destila en un evaporador de recorrido corto (de 0,01 m²) a una presión de < 1 mbar y a una temperatura de la envoltura de calefacción del evaporador de recorrido corto de > 195°C, con una afluencia del producto en bruto de 0,45 kg/h y una relación del material destilado al contenido del colector de 4 por 1. El material destilado muestra en una medición del índice cromático un índice de Hazen de > 35 Hz. El material destilado y el material de colas son devueltos continuamente al recipiente para la carga previa.

45 A continuación, el recipiente para la carga previa el éster en bruto se calienta mediando agitación hasta una temperatura de aproximadamente 120 - 130°C y se aumenta la presión en varios escalones por introducción por burbujeo de aire hasta llegar a 500 mbar. El índice cromático en la fracción de salida de material destilado desde la destilación de recorrido corto se mejora en el transcurso de un breve período de tiempo hasta llegar a 20 Hz. Las fracciones de salida del material destilado y del material de colas se conducen luego a cargas previas separadas. Después de haber retirado a su través los 5,3 kg del di-heptanoato de tri(etilenglicol) en bruto, el material de colas es sometido a una destilación repetida; el residuo del material destilado entonces remanente se puede emplear conjuntamente en una destilación consiguiente.

50 Rendimiento: 4,9 kg (índice cromático: 20 Hz; pureza: > 97,5 %, determinado por cromatografía de gases; peróxido < 1 meq/kg; contenido de ácido: 0,02 %; contenido de agua: 0,05 %)

55

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el mejoramiento del color de ésteres de oligoglicoles, que se obtienen mediante esterificación de ácidos monocarboxílicos alifáticos, acíclicos, saturados, lineales o ramificados, con 3 hasta 20 átomos de carbono en la molécula, con un monoglicol o un glicol oligomérico, caracterizado porque el éster de un oligoglicol de un ácido carboxílico en bruto se gasea a una temperatura de 20 hasta 230°C por introducción de oxígeno o de gases que contienen oxígeno hasta llegar a como máximo la presión normal y al mismo tiempo o a continuación se le somete a una destilación.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el éster de un oligoglicol de un ácido carboxílico en bruto se gasea a una temperatura de 60 a 190°C por introducción de oxígeno o de gases que contienen oxígeno.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el éster de un oligoglicol de un ácido carboxílico en bruto se gasea a una temperatura de 120 a 150°C por introducción de oxígeno o de gases que contienen oxígeno.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque se gasea por introducción de oxígeno o de gases que contienen oxígeno hasta llegar a una presión de 500 mbar.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque se purifican unos ésteres de oligoglicoles con ácidos monocarboxílicos constituidos sobre la base de ácidos monocarboxílicos con cinco hasta trece átomos de carbono en la molécula y de mono-, di-, tri- o tetra(etilenglicoles).
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque se purifican los diésteres del mono(etilenglicol) en cada caso con uno de los siguientes ácidos carboxílicos: ácido n-propiónico, ácido n-butírico, ácido n-pentanoico, ácido n-hexanoico, ácido n-heptanoico, ácido n-nonanoico y ácido n-decanoico.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque se purifican los diésteres del di(etilenglicol) en cada caso con uno de los siguientes ácidos carboxílicos: ácido n-propiónico, ácido n-butírico, ácido n-pentanoico, ácido n-hexanoico, ácido n-heptanoico, ácido n-nonanoico y ácido n-decanoico.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque se purifican los diésteres del tri(etilenglicol) en cada caso con uno de los siguientes ácidos carboxílicos: ácido n-propiónico, ácido n-butírico, ácido n-pentanoico, ácido n-hexanoico, ácido n-heptanoico, ácido n-nonanoico y ácido n-decanoico.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque se purifican los diésteres del tetra(etilenglicol) en cada caso con uno de los siguientes ácidos carboxílicos: ácido n-propiónico, ácido n-butírico, ácido n-pentanoico, ácido n-hexanoico, ácido n-heptanoico, ácido n-nonanoico y ácido n-decanoico.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque se purifican los diésteres del mono(etilenglicol) en cada caso con uno de los siguientes ácidos carboxílicos: ácido isobutírico, ácido 2-metil-butírico, ácido 3-metil-butírico, ácido 2-metil-pentanoico, ácido 2-etil-butírico, ácido 2-metil-hexanoico, ácido 2-etil-hexanoico, ácido 2-metil-octanoico, ácido isononanoico, ácido 2-metil-undecanoico, ácido isoundecanocarboxílico y ácido isotridecanocarboxílico.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque se purifican los diésteres del di(etilenglicol) en cada caso con uno de los siguientes ácidos carboxílicos: ácido isobutírico, ácido 2-metil-butírico, ácido 3-metil-butírico, ácido 2-metil-pentanoico, ácido 2-etil-butírico, ácido 2-metil-hexanoico, ácido 2-etil-hexanoico, ácido 2-metil-octanoico, ácido isononanoico, ácido 2-metil-undecanoico, ácido isoundecanocarboxílico y ácido isotridecanocarboxílico.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque se purifican los diésteres del tri(etilenglicol) en cada caso con uno de los siguientes ácidos carboxílicos: ácido isobutírico, ácido 2-metil-butírico, ácido 3-metil-butírico, ácido 2-metil-pentanoico, ácido 2-etil-butírico, ácido 2-metil-hexanoico, ácido 2-etil-hexanoico, ácido 2-metil-octanoico, ácido isononanoico, ácido 2-metil-undecanoico, ácido isoundecanocarboxílico y ácido isotridecanocarboxílico.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque se purifican los diésteres del tetra(etilenglicol) en cada caso con uno de los siguientes ácidos carboxílicos: ácido isobutírico, ácido 2-metil-butírico, ácido 3-metil-butírico, ácido 2-metil-pentanoico, ácido 2-etil-butírico, ácido 2-metil-hexanoico, ácido 2-etil-hexanoico, ácido 2-metil-octanoico, ácido isononanoico, ácido 2-metil-undecanoico, ácido isoundecanocarboxílico y ácido isotridecanocarboxílico.
14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque para el tratamiento por destilación se utiliza un evaporador de capa fina.

15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque para el tratamiento por destilación se utiliza un evaporador de recorrido corto.

5 16. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque se gasea con aire.