

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 430 815**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/16** (2006.01)

**C07C 29/80** (2006.01)

**C08G 18/32** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2010 E 10779319 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013 EP 2504377**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de materiales sintéticos con 1,6-hexanodiol con una fracción de aldehído de menos de 500 ppm**

30 Prioridad:

**26.11.2009 DE 102009047194**

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

**21.11.2013**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PINKOS, ROLF;  
KRETZSCHMAR, EVA;  
ABILLARD, OLIVIER y  
GEHRINGER, LIONEL**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 430 815 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 materiales sintéticos con 1,6-hexanodiol con una fracción de aldehído de menos de 500 ppm

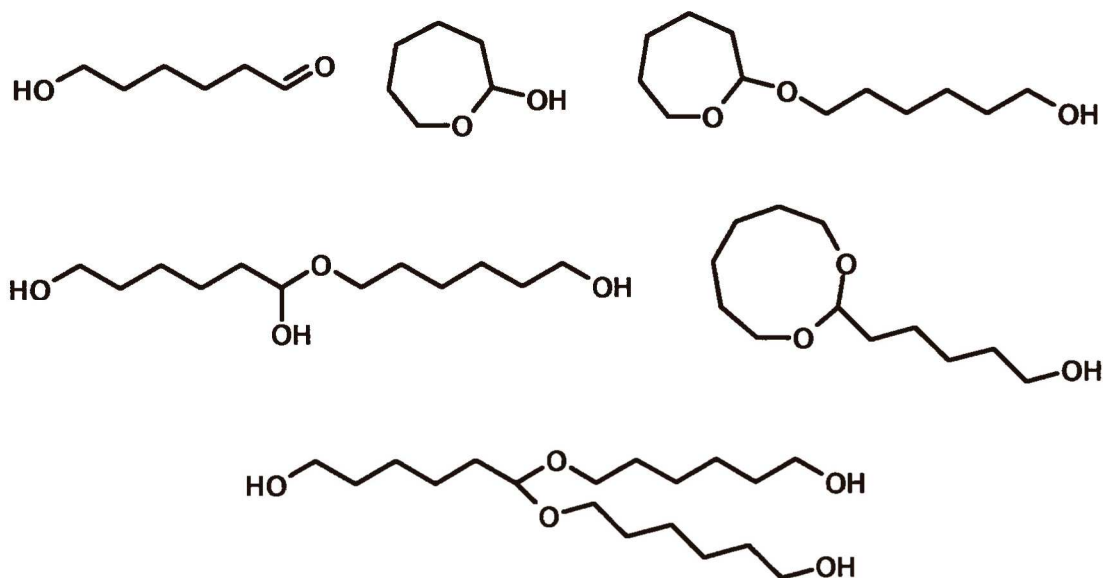
5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de materiales sintéticos con ayuda de 1,6-hexanodiol con una fracción de aldehído de menos de 500 ppm, así como a un procedimiento para la obtención de 1,6-hexanodiol con una fracción de aldehído de menos de 500 ppm.

10 1,6-hexanodiol es un producto intermedio valioso para la obtención de poliésteres, acrilatos y poliuretanos. En este caso, 1,6-hexanodiol es generalmente accesible mediante hidrogenado de ácido adípico o corrientes de alimentación que contienen ácido adípico, que incluyen el ácido adípico, a modo de ejemplo en agua, o como éster, como adipato de dimetilo, o mediante hidrogenado de ácido hidroxicaprónico o sus ésteres, mediante hidrogenado de caprolactona, como se describe por K. Weissermel, H. J. Arpe et al. en Industrielle Organische Industrie, quinta edición, Wiley-VCH, páginas 267 y 269, o, a modo de ejemplo, en la WO 97/31882 A1.

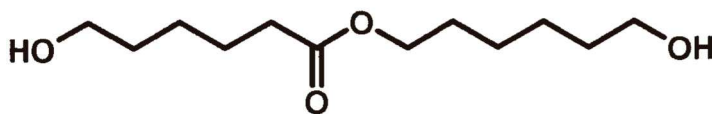
15 El 1,6-hexanodiol obtenible comercialmente, como se acredita, a modo de ejemplo, en la hoja de datos de la firma Lanxess, a pesar de la pureza elevada de un 99,8 % en superficie, presenta aún componentes que pueden limitar la amplitud de aplicación. El 1,6-hexanodiol se describe como producto sólido blanco a ligeramente amarillento, o bien como líquido de la misma naturaleza, que contiene hasta un 0,1 % en peso de 6-hidroxihexanal. Generalmente es sabido que la presencia de aldehídos limita la estabilidad del índice de color de productos. Estos aldehídos se pueden presentar libres por su parte, pero también como semiacetales, o bien acetales, y tienen como tales una influencia igualmente negativa sobre el índice de color de productos, a modo de ejemplo poliésteres. Además, tales compuestos son también indeseables desde el punto de vista técnico de aplicación, en tanto que no representan un diol, y pueden conducir a ruptura de cadenas, o bien a ramificaciones, por ejemplo en el caso de obtención de poliésteres.

25 En la mayor parte de los casos se obtienen poliésteres, y en especial alcoholes de poliéster mediante reacciones de policondensación de ácidos carboxílicos polivalentes / derivados de ácidos carboxílicos con alcoholes polivalentes, o bien polioles, a temperaturas especialmente de 150 - 280°C bajo presión normal o bajo ligero vacío en presencia de catalizadores.

En el presente caso, como impurezas indeseables son relevantes los siguientes compuestos a base de 6-hidroxihexanal, o bien 6-hidroxihexanal, y en la presente invención se entenderá bajo el concepto general "aldehído", en resumen:



30 Otro componente que se puede formar a partir de hidroxihexanal, y es igualmente indeseable en mayores cantidades, es 6-hidroxicapronato de 1,6-hexanodiol, mostrado a continuación:



Este éster se puede formar a partir de 1,6-hexanodiol bajo las mismas condiciones indeseables que el 6-hidroxihexanal. Este éster se puede registrar con un denominado índice de bases, y en este caso se determina mediante titración con KOH. Si un índice de base se sitúa, a modo de ejemplo, en 8, y éste se ocasiona únicamente por el éster citado con anterioridad, el contenido en éster se sitúa en aproximadamente 33 ppm. En principio, el éster se puede entender como diol, y el caso de contenidos por debajo de 500 ppm, en especial por debajo de 50 ppm, no interfiere en general en aplicaciones de poliéster, ni ocasiona tampoco ningún color.

Por lo tanto, la tarea de la presente invención es poner a disposición un procedimiento para la obtención de materiales sintéticos que posibilite obtener éstos con índices de color menores que 150 APHA según ISO 6271. Otra tarea de la presente invención es poner a disposición un procedimiento con el que se pueda obtener 1,6-hexanodiol, que presente incluso un índice de color menor que 30 APHA-Hazen, y simultáneamente una pureza de más de un 97 %, con un contenido en aldehído de menos de 500 ppm.

Este problema se soluciona mediante un procedimiento para la obtención de un material sintético, que comprende la reacción de 1,6-hexanodiol, en presencia de al menos un catalizador, con ácidos dicarboxílicos o diisocianatos, sometándose el 1,6-hexanodiol, tras su obtención mediante hidrogenado, al menos a una destilación, en la que la proporción molar de oxígeno respecto a 1,6-hexanodiol asciende a menos de 1 : 100, y estando presentes durante la destilación  $\leq 5$  ppm de componentes de acción catalítica, y presentando el mismo una fracción de aldehído de menos de 500 ppm.

Otro objeto de la invención un procedimiento para la obtención de 1,6-hexanodiol con una fracción de aldehído de  $\leq 500$  ppm, que comprende los siguientes pasos:

I) puesta a disposición de una mezcla que contiene 1,6-hexanodiol,

II) en caso dado eliminación de componentes de acción catalítica hasta un contenido residual de  $\leq 5$  ppm,

III) destilación de la mezcla obtenida a partir del paso I o II, ascendiendo la proporción molar de oxígeno respecto a 1,6-hexanodiol durante la destilación a menos de 1 : 100, y ascendiendo el contenido en componentes de acción catalítica a  $\leq 5$  ppm,

IV) recogida de 1,6-hexanodiol obtenido a partir del paso III, con un contenido en aldehído de menos de 500 ppm.

Para el procedimiento según la invención para la obtención de materiales sintéticos se debe emplear 1,6-hexanodiol, que se destila previamente, en lo posible bajo exclusión de oxígeno, y durante la destilación contiene menos de 5 ppm de componentes de acción catalítica, en especial de acción deshidrogenante. La pureza de los productos obtenidos, así como los datos de fracción de aldehído y las cantidades de componentes de acción catalítica se han determinado mediante cromatografía de gases, y se representarán en esta solicitud como porcentajes de superficie, o bien se entenderán como tales.

En este caso, la mezcla de partida para el paso I del procedimiento según la invención contiene el 1,6-hexanodiol a obtener preferentemente en cantidades de  $\geq 10$  % en peso, de modo especialmente preferente  $\geq 30$  % en peso, referido a la mezcla del paso I.

Durante la destilación de 1,6-hexanodiol en el paso III del procedimiento según la invención, la proporción molar de oxígeno respecto a 1,6-hexanodiol no sobrepasará una proporción de 1 : 100. Es preferente una proporción de menos de 1 : 1000, de modo especialmente preferente menos de 1 : 10000. La destilación se puede llevar a cabo en una o varias unidades de destilación. Es preferente una unidad de destilación. Como columnas para la destilación son apropiadas todas las columnas conocidas por el especialista. Son preferentes columnas de empaquetadura, columnas de platos con platos perforados, columnas con platos dual flow, columnas de rectificación equipadas de platos de burbujas o platos de válvulas, columnas de pared separadora o evaporadores de capa fina o moleculares por gravedad, que se accionan preferentemente en vacío. Preferentemente se emplea al menos una unidad de destilación. Esta es generalmente al menos una columna seleccionada a partir del grupo de columnas de empaquetadura, columnas de platos con platos perforados, columnas con platos dual flow, columnas con platos de burbujas o columnas de rectificación equipadas de platos de válvulas, columnas de pared separadora o evaporadores de capa fina o evaporadores moleculares por gravedad, que se accionan preferentemente en vacío a temperaturas elevadas. En este caso, la proporción molar de oxígeno respecto a 1,6-hexanodiol asciende a menos

de 1 : 100, preferentemente menos de 1 : 1000, de modo especialmente preferente menos de 1 : 10000. Opcionalmente, antes del paso III del procedimiento según la invención se puede llevar a cabo también una evaporación de una o varias etapas de la mezcla obtenida a partir del paso I o II, que contiene 1,6-hexanodiol.

5 Cuanto más baja es la presión de destilación, tanto más se debe prestar atención a la hermeticidad de los dispositivos de destilación empleados. Esta hermeticidad elevada en columnas se puede conseguir con ayuda de sellados especiales, seleccionados a partir del grupo de sellados de filos soldados, sellados con perfiles en forma de peinado, y mediante empleo de superficies de sellado especialmente lisas, como también evitando una pluralidad de bridas o puntos de acceso a las columnas, como por ejemplo para la medida de presión, temperatura, o mirillas.

10 Otra posibilidad para evitar oxígeno es dotar las unidades de destilación de una camisa externa, que se inertiza, a modo de ejemplo, por medio de nitrógeno o argón.

Otra medida para reducir el contenido en oxígeno durante la destilación es la soldadura de bridas.

15 Para poder determinar el contenido en oxígeno durante la destilación, existe una posibilidad de capturar el gas de escape de la unidad de vacío, y analizar la mezcla de gases contenida para verificar su composición. En este caso se obtiene una información sobre la entrada de oxígeno en la columna, en el mejor de los casos, accionándose la columna bajo las condiciones preferentes, pero sin alimentación.

20 Los componentes de acción catalítica, y en especial de acción deshidrogenante, son, por una parte, superficies de acción catalítica dentro de la columna, como por ejemplo en evaporadores, cuerpos de columna o elementos de inserción, óxido o puntos de corrosión de otro tipo, por otra parte restos de acción catalítica de la obtención de 1,6-hexanodiol, por ejemplo, debidos a restos de catalizador del hidrogenado previo de un compuesto carbonílico para dar 1,6-hexanodiol. Los componentes de acción catalítica, y en especial de acción deshidrogenante, son seleccionados a partir del grupo constituido por Cu, Co, Ni, Pd, Fe y Ru, en forma metálica, como aleaciones, óxidos y/o halogenuros y/o carboxilatos, como adipatos y/o 6-hidroxycapronato, y mezclas que contienen los metales puros, aleaciones, óxidos y/o halogenuros de Cu, Co, Ni, Pd, Fe y Ru. Calculado como metal, tanto como componente aislado, como también en mezcla, el contenido en componentes de acción catalítica en la corriente de alimentación a la columna de 1,6-hexanodiol, y en especial respecto a la columna de 1,6-hexanodiol, ascenderá a  $\leq 5$  ppm, preferentemente  $\leq 3$  ppm, de modo especialmente preferente  $\leq 1$  ppm. En este caso, con el fin de evitar una acumulación en la columna de 1,6-hexanodiol, es preferente escluir una cantidad correspondiente de metal y/o mezcla de metales, junto con la corriente de cola de la columna, de modo que en el caso de una cantidad, por ejemplo, de 1 g/hora de metal en la alimentación, también se esclusa 1 g/hora de metal en la corriente de cola de la columna.

35 Para mantener lo más reducida posible la influencia de trazas metálicas en la alimentación a la columna de de 1,6-hexanodiol, es preferente tener el punto de alimentación a la menor altura de columna posible, es decir, por debajo de la mitad de la columna, de modo especialmente preferente por debajo del tercio inferior de la columna, para que domine un tiempo de residencia de trazas metálicas en la columna lo más reducido posible. Esto es válido también para el caso en el que penetre oxígeno en la columna. De modo ideal, la alimentación se efectúa en la cola o circulación de cola de la columna. Sin embargo, la tarea de separación puede requerir que la alimentación se aplique a mayor altura, por ejemplo en el tercio medio de la columna. Esto decide en último término el grado de otros componentes en el 1,6-hexanodiol a destilar, como por ejemplo productos de punto de ebullición elevado, como éteres y ésteres, que presentan un punto de ebullición más elevado que 1,6-hexanodiol. En contrapartida, los éteres y ésteres que presentan un punto de ebullición más reducido que 1,6-hexanodiol son seleccionados en este caso a partir del grupo de pentanodiolos, como 1,5-pentanodiol, o hexanodiolos, como 1,2- y/o 1,4-ciclohexanodiolos, o 1,5-hexanodiol.

45 En este caso es válido, cuantos más componentes secundarios de punto de ebullición elevado estén contenidos, cuyo punto de ebullición es más de 50°C más elevado que el del verdadero 1,6-hexanodiol, tanto mayor es la altura a la que se debe aplicar la alimentación en la columna. Si se emplea una columna de pared separadora, la alimentación se encuentra siempre a la altura de la pared separadora, preferentemente a la altura del tercio medio de la pared separadora. Lo mismo es válido también para la extracción lateral, que se encuentra igualmente a la altura del tercio medio de la pared separadora, preferentemente frente a la alimentación. No obstante, esta extracción lateral no se debe situar exactamente frente a la alimentación, sino que también se puede encontrar por encima o por debajo de este punto, dentro del tercio medio de la pared separadora.

50 Como componentes de acción catalítica son válidas también superficies de acción catalítica, que se pueden evitar elaborándose la columna total con elementos de inserción constituidos por acero inoxidable, o bien procurándose eliminar minuciosamente todos los puntos de corrosión presentes antes de la puesta en funcionamiento. Para evitar puntos de corrosión que se presentan gradualmente, por ejemplo el índice de ácido (mg de KOH/100 g de muestra) en la alimentación a la destilación se situará por debajo de 10, preferentemente por debajo de 5, de modo especialmente preferente por debajo de 1.

Otros componentes de acción catalítica son restos de catalizador que están contenidos, a modo de ejemplo en la obtención de 1,6-hexanodiol empleado en el procedimiento según la invención. En especial en la obtención de 1,6-hexanodiol se trabaja en presencia de catalizadores de hidrogenado cuyos restos de catalizador también pueden estar contenidos aún en el producto final obtenido. Si bien el desarrollo de catalizadores estables desde el punto de vista químico y mecánico ha avanzado bastante, estos catalizadores no pueden impedir que en la puesta en funcionamiento o detención, o en lavado de piezas de la instalación en las que está contenido el catalizador, se arrastren concomitantemente restos de descarga de catalizador en el 1,6-hexanodiol. Por lo tanto es ventajoso que el 1,6-hexanodiol empleado en el procedimiento según la invención se libere de restos de descarga de catalizador antes de la destilación, para que éstos no se introduzcan en absoluto en la columna de destilación. Los componentes catalizadores se pueden conducir concomitantemente, de modo heterogéneo, pero también homogéneo, con la corriente de producto del paso de obtención de 1,6-hexanodiol.

Una posible medida para la reducción de componentes catalizadores heterogéneos es un filtro antes de la destilación de 1,6-hexanodiol en el paso III del procedimiento según la invención. Es especialmente preferente que el filtro se emplee directamente tras el hidrogenado. En este caso, los filtros son seleccionados a partir del grupo de filtros de cartucho, filtros de membrana y agentes auxiliares de filtración, como carbón activo y kieselgur. En este caso, los filtros de cartucho y membrana presentan una anchura de malla que es menor que las partículas de descarga de catalizador, la anchura de malla se sitúa preferentemente por debajo de 0,1 mm, de modo especialmente preferente por debajo de 0,05 mm. En este caso, los filtros de cartucho y membrana pueden estar constituidos por metal o cerámica, no debiendo constituir el metal del filtro una superficie de acción catalítica para la subsiguiente destilación de 1,6-hexanodiol. Tales unidades de filtración empleadas se pueden concebir como filtración de corriente transversal, o en el caso de agentes auxiliares de filtración como filtración profunda, en la que una torta de filtración procura que no llegue a la destilación ningún o apenas ningún componente catalizador heterogéneo. Opcionalmente, también las unidades de filtración estacionarias se pueden combinar con los agentes auxiliares de filtración si se llevan a cabo sucesivamente.

Los componentes catalizadores disueltos de manera homogénea se pueden eliminar mediante una precipitación inducida por vía química, o mediante intercambiadores de iones. Es preferente el empleo de intercambiadores de iones. Para el procedimiento según la invención es ventajoso que el 1,6-hexanodiol a destilar presente una fracción de componentes de acción catalítica de  $\leq 5$  ppm antes de introducción en la destilación.

Es ventajoso que los componentes de acción catalítica, como por ejemplo componentes de descarga de catalizador, se eliminen pronto en el proceso de obtención de 1,6-hexanodiol según la invención. Esto se puede efectuar realizándose el paso II del procedimiento según la invención antes o después de una evaporación, de una o varias etapas, de la mezcla del paso I del procedimiento según la invención, que contiene 1,6-hexanodiol. Es preferente la eliminación de componentes de acción catalítica antes de la evaporación de una o varias etapas. El empleo de una evaporación de una o varias etapas es ventajoso cuando la obtención de 1,6-hexanodiol con una fracción de aldehído de menos de 500 ppm se debe efectuar según un procedimiento continuo. En el caso de puesta en práctica de la evaporación de una o varias etapas es ventajoso que la evaporación se efectúe a presiones por debajo de 200 mbar, preferentemente por debajo de 100 mbar, y a temperaturas por debajo de 230°C, ventajosamente por debajo de 180°C, y en tiempos de residencia de menos de 60 min, preferentemente menos de 40 min, ya que, en caso contrario, en este paso de evaporación se pueden desarrollar ya reacciones de deshidratación no deseadas.

Un 1,6-hexanodiol tratado previamente de este modo se puede destilar a continuación en una columna de destilación según el paso III del procedimiento según la invención en el que la proporción de oxígeno/diol es menor que 1 : 100, de modo que el 1,6-hexanodiol presenta una fracción de aldehído menor que 500 ppm.

Si en la obtención de 1,6-hexanodiol, a pesar de empleo de filtros correspondientes, llegan aún componentes de acción catalítica a la columna de destilación del paso III del procedimiento, que son suficientes desde el punto de vista cuantitativo para aumentar la fracción de aldehído a más de 500 ppm, la columna se deberá limpiar. Esto se puede efectuar mediante barrido intensivo, por ejemplo con agua y/o ácidos, preferentemente mediante barrido con HNO<sub>3</sub>. Mediante un barrido con HNO<sub>3</sub> se pueden eliminar también trazas, por ejemplo, de Cu y/o Co. En este caso es preferente una concentración de HNO<sub>3</sub> en agua de un 1 - 20 % en peso.

En tanto no se deba tomar medidas para evitar oxígeno y/o componentes de acción catalítica, o bien éstos sean insuficientes, en principio existe la posibilidad de llevar a cabo la destilación de 1,6-hexanodiol a presiones muy reducidas, ya que de este modo las temperaturas de destilación se reducen, y las reacciones químicas, como oxidación y/o deshidrataciones, se desarrollan más lentamente. Sin embargo, en ello es desfavorable el hecho de que cuanto más reducida es la presión, tanto mayor es el trabajo en agregado de vacío y columna. A presión muy reducida se reduce, a modo de ejemplo, el rendimiento másico a través de la columna, de modo que ésta se debe construir con mayor diámetro, lo que ocasiona costes adicionales considerables. Por lo tanto, es más ventajoso un procedimiento que posibilite trabajar bajo una proporción de oxígeno/1,6-hexanodiol de menos de 1 : 100 y/o evitar deshidrataciones catalíticas. Por lo tanto, la presión de destilación preferente en el paso III del procedimiento según la invención se sitúa por encima de 25 mbar, preferentemente por encima de 40 mbar, de modo especialmente preferente por encima de 75 mbar. El límite superior se sitúa en 500 mbar, preferentemente en 300 mbar.

Por lo tanto, es objeto de la presente invención no sólo el empleo de un 1,6-hexanodiol obtenido de este modo para la obtención de poliésteres, poliuretanos y acrilatos, sino también el procedimiento para la obtención de 1,6-hexanodiol, que presenta una fracción de aldehído de menos de 500 ppm, preferentemente menos de 400 ppm, de modo muy especialmente preferente menos de 100 ppm, y en especial, de modo muy especialmente preferente, menos de 50 ppm. En este caso, el 1,6-hexanodiol obtenido de este modo se distingue no sólo por la fracción reducida de aldehído, sino también por un índice de color, determinado según ISO 6271, inferior a 30 APHA-Hazen. Por consiguiente, en la reacción, por ejemplo, con ácidos carboxílicos en presencia de catalizadores, tal 1,6-hexanodiol conduce a poliésteres que presentan un índice de color determinado según ISO 6271 (índice de color Hazen) de menos de 150 APHA-Hazen, preferentemente menos de 120 APHA-Hazen, de modo muy especialmente preferente menos de 100 APHA-Hazen.

Para la obtención de poliésteres, el 1,6-hexanodiol obtenido de este modo se hace reaccionar en presencia de ácidos carboxílicos seleccionados a partir del grupo formado por ácido succínico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido glutárico, ácido adípico, diácido dodecanoico, ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido ftálico, de modo especialmente preferente se seleccionan ácido succínico y ácido adípico. Para la obtención de poliuretanos, el 1,6-hexanodiol se hace reaccionar en presencia de isocianatos seleccionados a partir del grupo formado por diisocianato de hexametileno, 2,4-diisocianato de tolueno, diisocianato de difenilmetano, diisocianato de isoforona y 4,4'-diisocianatodiecilohexilmetano. Para la obtención, tanto de poliésteres, como también de poliuretanos, se pueden emplear otros catalizadores. En este caso, éstos se seleccionan a partir del grupo constituido por ácidos, básicos, ácidos de Lewis y bases de Lewis.

## 20 Ejemplos

La determinación del contenido en aldehído se efectúa mediante cromatografía de gases. A tal efecto se emplea una columna DB5 con 60 m de longitud, un diámetro interno de 0,32 mm, y un grosor de película de 1 µm. Para la medida se recorre un perfil de temperatura en el que se mantiene en condiciones isotérmicas una temperatura de 90°C durante 5 minutos al inicio, a continuación se ajusta una velocidad de calefacción de 5°C/minuto a 150°C, después se ajusta una velocidad de calefacción de 1°C/minuto a 160°C, después se ajusta una velocidad de calefacción de 5°C/minuto a 200°C, y a continuación una velocidad de calefacción de 20°C/minuto a 300°C, seguida de una fase isotérmica de 20 minutos de duración. La temperatura de inyector ascendía a 250°C, mientras que la temperatura de FID ascendía a 320°C. Los datos de contenido en aldehído en 1,6-hexanodiol se determinan como % en superficie por GC, preferentemente si el contenido en 1,6-hexanodiol asciende a más de un 97 %, y el contenido en aldehído asciende a menos de 1000 ppm.

Los siguientes ejemplos ilustrarán como se llega a un 1,6-hexanodiol que presenta una fracción de aldehído de menos de 500 ppm, y además qué efectos tiene un contenido en aldehído elevado.

### Ejemplo comparativo 1

#### Obtención de hexanodiol

Se hidrogena adipato de dimetilo en la fase gaseosa a 60 bar y 195-210°C en un catalizador que contiene cobre. Las descargas reunidas (aproximadamente un 36 % de metanol, aproximadamente un 67 % de 1,6-hexanodiol, resto predominantemente 6-hidroxicapronato, hexanol, así como otros compuestos, entre ellos 6-hidroxihexanal, situados por debajo de 500 ppm, y aproximadamente 15 ppm de Cu (presumiblemente debido a arrastre concomitante de polvo) se elaboran mediante destilación. En este caso, en primer lugar se elimina predominantemente metanol a temperaturas de cola a 110°C y presiones de 1013 mbar absolutos hasta 500 mbar. La cola remanente se somete a destilación fraccionada discontinuamente en una columna de destilación (1 m de columna de cuerpos de relleno, proporción de reflujo 5, sin acceso de aire) a 50 mbar absolutos, y a temperaturas de cola de aproximadamente 180°C. Tras separación de productos de bajo punto de ebullición, como metanol residual y hexanol, se obtiene 1,6-hexanodiol en un rendimiento de destilación de aproximadamente un 90 %, con una pureza de un 99,9 %. El contenido en 6-hidroxihexanal se situaba en 500 ppm.

#### Obtención de poliéster

Se cargaron 1325,3 g de ácido adípico, 396,6 g de 1,6-hexanodiol, con un contenido en 6-hidroxihexanal de 500 ppm, 623,0 g de 1,4-butanodiol y 10 ppm de octoato de estaño en un matraz esférico con un volumen de 4 litros. La mezcla se calentó bajo agitación a 180°C, y se dejó 3 horas a esta temperatura. En este caso se eliminó el agua producida mediante destilación.

Después se calentó la mezcla a 240°C, y se dejó a esta temperatura bajo un vacío de 40 mbar, hasta que se había alcanzado un índice de ácido menor que 1 mg de KOH/g. El alcohol de poliéster líquido producido tenía los siguientes valores característicos:

índice de hidroxilo:	54,1 mgKOH/g
índice de ácido:	0,1 mgKOH/g
viscosidad:	690 mPa.s a 75°C
contenido en agua:	0,01 %
5 índice de color:	210 APHA-Hazen

### Ejemplo 1

#### Obtención de hexanodiol

10 Se repite el ejemplo comparativo 1 con la diferencia de liberar la corriente de producto de componentes de punto de ebullición elevado (50 mbar) tras separación de metanol por medio de un evaporador de capa fina (Sambay). El 1,6-hexanodiol obtenido tras esta destilación presentaba una pureza de más de un 99,9 %, el contenido en 6-hidroxihexanol se situaba por debajo de 50 ppm.

#### Obtención de poliéster

15 Se cargaron 1325,3 g de ácido adípico, 396,6 g de 1,6-hexanodiol, con un contenido en 6-hidroxihexanal de menos de 50 ppm, 623,0 g de 1,4-butanodiol y 10 ppm de octoato de estaño en un matraz esférico con un volumen de 4 litros. La mezcla se calentó bajo agitación a 180°C, y se dejó 3 horas a esta temperatura. En este caso se eliminó el agua producida mediante destilación.

Después se calentó la mezcla a 240°C, y se dejó a esta temperatura bajo un vacío de 40 mbar, hasta que se había alcanzado un índice de ácido menor que 1 mg de KOH/g. El alcohol de poliéster líquido producido tenía los siguientes valores característicos:

20 índice de hidroxilo:	56,8 mgKOH/g
índice de ácido:	0,2 mgKOH/g
viscosidad:	530 mPa.s a 75°C
contenido en agua:	0,01 %
índice de color:	68 APHA-Hazen

### 25 Ejemplo comparativo 2

30 Se hidrogena como se ha indicado una mezcla constituida por adipato de dimetilo, 6-hidroxicapronato de metilo, obtenida análogamente a la WO97/31882 (variante A). Directamente tras el comienzo está contenida una mezcla que comprendía aún trazas de catalizador, además de metanol y 1,6-hexanodiol, pero según análisis por GC no contenía 6-hidroxihexanal. A partir de esta mezcla se separó metanol por destilación. El hexanodiol crudo resultante contenía aproximadamente 150 ppm de catalizador de Cu como impureza. De esta mezcla se sometieron a destilación fraccionada 135 g a 150 mbar y a temperaturas de cola de aproximadamente 195°C a través de una columna, sin que el aire llegue al sistema de destilación. Se obtuvo una fracción que contenía la cantidad predominante de 1,6-hexanodiol, en la que, sin embargo, además de un 93,7 % de 1,6-hexanodiol, estaba presente aún un 5,6 % de 6-hidroxihexanal. Además se encontró un 0,2 % de 1,5-pentanodiol, así como varios componentes presentes en cantidades inferiores a 1000 ppm, entre ellos aproximadamente 500 ppm de 1,4-ciclohexanodiol.

Después de 2 días de tiempo de operación de hidrogenado, en el hexanodiol crudo se podían encontrar aún 16 ppm de catalizador de Cu. En la siguiente destilación de hexanodiol crudo se encontraron aún 2100 ppm de 6-hidroxihexanal en la fracción que contenía la mayor parte de hexanodiol, además de un 99,25 % de 1,6-hexanodiol.

### 40 Ejemplo 2

Se repitió el ejemplo comparativo 2, se filtró la descarga de hidrogenado a través de un filtro (5 µm de anchura de malla). En el hexanodiol crudo se encontraron aún 2 ppm de catalizador de Cu. En la subsiguiente destilación de

hexanodiol crudo se encontraron aún 450 ppm de 6-hidroxihexanal en la fracción que contenía la mayor parte de hexanodiol, además de un 99,64 % de 1,6-hexanodiol.

**Ejemplo 3**

5 Se repitió el ejemplo 2, pero en el hexanodiol crudo ya no era identificable catalizador de Cu (límite de identificación 2 ppm), ya que la descarga de hidrogenado se había filtrado a través de un filtro (5 µm de anchura de malla). En la subsiguiente destilación de hexanodiol crudo se encontraron aún 40 ppm de 6-hidroxihexanal en la fracción que contenía la mayor parte de hexanodiol, además de un 99,7 % de 1,6-hexanodiol.

**Ejemplo comparativo 3**

10 Se repitió el ejemplo 1 con la diferencia de que llegó al sistema algo de aire de fuga durante la destilación de hexanodiol (proporción molar de oxígeno respecto a hexanodiol aproximadamente 1 : 90). En la fracción que contenía la mayor parte de hexanodiol se encontraron 3000 ppm de 6-hidroxihexanal, además de un 99,3 % de 1,6-hexanodiol.

En el caso de reducción de la proporción molar de oxígeno respecto a hexanodiol a 1 : 1000, por lo demás bajo las mismas condiciones, el contenido en 6-hidroxihexanal se situaba aún en 350 ppm.

15



**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Procedimiento para la obtención de un material sintético, que comprende la reacción de 1,6-hexanodiol, en presencia de al menos un catalizador, con ácidos dicarboxílicos o diisocianatos, sometándose el 1,6-hexanodiol, tras su obtención mediante hidrogenado, al menos a una destilación, en la que la proporción molar de oxígeno respecto a 1,6-hexanodiol asciende a menos de 1 : 100, y estando presentes durante la destilación  $\leq$  5 ppm de componentes de acción catalítica, y presentando el mismo una fracción de aldehído de menos de 500 ppm.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, siendo seleccionado el material sintético a partir del grupo de poliésteres, poliuretanos y poliacrilatos.
- 10 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, llevándose a cabo una evaporación de una o varias etapas a presiones  $\leq$  200 mbar, y temperaturas  $\leq$  230°C.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, tratándose de componentes de acción deshidrogenante en el caso de componentes de acción catalítica.
- 15 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, siendo seleccionados los componentes de acción catalítica a partir del grupo de Cu, Co, Ni, Pd, Fe y Ru metálico, sus aleaciones, sus óxidos, sus halogenuros, sus carboxilatos y mezclas que contienen los metales puros, aleaciones, óxidos y/o halogenuros de Cu, Co, Ni, Pd, Fe y Ru.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, liberándose el 1,6-hexanodiol de componentes de acción catalítica antes de la destilación.
- 20 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, eliminándose los componentes de acción catalítica mediante filtración, precipitación y/o intercambiadores de iones.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 6, empleándose filtros mecánicos con una anchura de malla de  $<$  0,1 mm para la reducción de componentes de catalizador heterogéneos.
- 9.- Procedimiento para la obtención de 1,6-hexanodiol con una fracción de aldehído de  $<$  500 ppm, que comprende los siguientes pasos:
- 25 I) puesta a disposición de una mezcla que contiene 1,6-hexanodiol,
- II) en caso dado eliminación de componentes de acción catalítica hasta un contenido residual de  $\leq$  5 ppm,
- III) destilación de la mezcla obtenida a partir del paso I o II, ascendiendo la proporción molar de oxígeno respecto a 1,6-hexanodiol durante la destilación a menos de 1 : 100, y ascendiendo el contenido en componentes de acción catalítica a  $\leq$  5 ppm,
- 30 IV) recogida de 1,6-hexanodiol obtenido a partir del paso III, con un contenido en aldehído de menos de 500 ppm.
- 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, llevándose a cabo el paso II a presiones  $\leq$  200 mbar y temperaturas  $\leq$  230°C antes o después de una evaporación de una o varias etapas.
- 35 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, llevándose a cabo el paso II a presiones  $\leq$  200 mbar y temperaturas  $\leq$  230°C antes de una evaporación de una o varias etapas.
- 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 11, tratándose de componentes de acción deshidrogenante en el caso de componentes de acción catalítica.
- 40 13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 12, siendo seleccionados los componentes de acción catalítica a partir del grupo de Cu, Co, Ni, Pd, Fe y Ru metálico, sus aleaciones, sus óxidos, sus halogenuros, sus carboxilatos y mezclas que contienen los metales puros, aleaciones, óxidos y/o halogenuros de Cu, Co, Ni, Pd, Fe y Ru.