

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 465 073**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/82** (2006.01)

**C08G 63/87** (2006.01)

**C08G 63/06** (2006.01)

**C08G 63/12** (2006.01)

**C08G 18/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.08.2010 E 10742168 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.04.2014 EP 2467414**

54 Título: **Procedimiento para la producción de poliesteralcoholes**

30 Prioridad:

**20.08.2009 EP 09168315**

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

**05.06.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GEHRINGER, LIONEL;  
WLOKA, VERONIKA;  
MÜLLER, ULRICH;  
BOUDOU, MARINE;  
MAHN, ULRIKE y  
GÜTLICH-HAUK, ELKE**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 465 073 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de poliesterálcoholes

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de poliesterálcoholes.

5 La producción de poliesterálcoholes y el empleo de productos de este tipo en la química del poliuretano se conocen desde hace tiempo y se describen ampliamente. En la mayoría de los casos estos productos se producen mediante reacciones de policondensación de ácidos carboxílicos polifuncionales y/o derivados de ácido carboxílico con alcoholes polihidroxilados o polioles. A modo de ejemplo se menciona Kunststoffhandbuch, volumen VII, Polyuretane, Carl-Hanser-Verlag, Múnich 1ª edición 1966, publicado por Dr. R Vieweg y Dr. A. Höchtlen, así como 2ª edición 1983 y la 3ª edición revisada 1993, publicada de Dr. G. Oertel. Se conoce también producir  
10 poliesterálcoholes mediante reacciones de policondensación de ácido  $\omega$ -hidroxicarboxílico o mediante polimerización con apertura de anillo de ésteres cíclicos, las denominadas lactonas. Pero también es posible procesar residuos de poliéster y en particular residuos de poli(tereftalato de etileno) (PET) o poli(tereftalato de butileno) (PBT). Para ello se conoce y se describe toda una serie de procedimientos. La base de algunos procedimientos es la conversión del poliéster en un diéster del ácido tereftálico, por ejemplo en tereftalato de dimetilo. En el documento DE-A 1003714 o el documento US-A 5.051.528 se describen transesterificaciones de este tipo con el empleo de metanol y catalizadores de transesterificación.

El empleo de estos poliesterálcoholes en particular para la producción de poliuretanos, denominados en lo sucesivo también como PUR, en particular de espuma blanda de PUR, espuma rígida de PUR, así como otros materiales de PUR celulares o no celulares requiere una elección concreta de los productos utilizados y de la tecnología de policondensación que va a llevarse a cabo. Para la producción de poliuretano es en particular importante que los poliesterálcoholes utilizados presenten un bajo índice de acidez (véase Ullmann's Enciclopedia, Electronic Release, Wiley-VCH-Verlag GmbH, Weinheim, 2000 en la entrada "Polyesters", párrafo 2.3 "Quality Specifications and Testing"). El índice de acidez deberá ser tan pequeño como sea posible, dado que los grupos ácido terminales reaccionan más lentamente con diisocianatos que los grupos hidroxilo terminales. Los poliesterálcoholes con altos índices de acidez llevan por lo tanto a una menor estructura de peso molecular durante la reacción de  
20 poliesterálcoholes con isocianatos para dar poliuretano.

Un problema adicional en el empleo de poliesterálcoholes con altos índices de acidez para la reacción de poliuretano es que durante la reacción de los numerosos grupos ácido terminales con isocianatos se forma un enlace amida con liberación de dióxido de carbono. El dióxido de carbono gaseoso puede llevar entonces a una formación de burbujas indeseada. Además, los grupos carboxilo libres empeoran la catálisis durante la reacción de poliuretano y también la estabilidad de los poliuretanos producidos frente a la hidrólisis.

Una tecnología de policondensación conocida para la producción de poliesterálcoholes es el empleo de ácidos carboxílicos alifáticos y/o aromáticos polifuncionales o sus anhídridos y di-, tri- y/o alcoholes con mayor funcionalidad, en particular de glicoles, que se hacen reaccionar a temperaturas de en particular 150-280 °C a presión normal y o ligero vacío en presencia de catalizadores entre sí con extracción del agua de reacción. La tecnología habitual se describe por ejemplo en el documento DE-A-2904184 y consiste en la adición de los componentes de reacción al inicio de la síntesis con un catalizador adecuado con aumento de temperatura y disminución de presión simultáneas. Las temperaturas y el vacío se modifican adicionalmente entonces en el transcurso de la síntesis. Las reacciones de policondensación pueden llevarse a cabo tanto en presencia como en ausencia de un disolvente.

El hecho de que durante la reacción de policondensación a altas temperaturas se formen productos secundarios es una desventaja. Además, las policondensaciones de alta temperatura pueden tener lugar con exclusión de agua, para evitar la reacción inversa. Esto se consigue por regla general llevando a cabo la condensación a vacío, bajo atmósfera de gas inerte o en presencia de un gas de arrastre para la eliminación completa del agua.

45 Una ventaja adicional de estas policondensaciones a altas temperaturas es que discurren de forma relativamente lenta. Para acelerar la reacción de policondensación a altas temperaturas, se utilizan por lo tanto con frecuencia catalizadores de esterificación. Como catalizadores de esterificación clásicos se tienen en cuenta por ejemplo catalizadores de hierro, cadmio, cobalto, plomo, zinc, zirconio, hafnio, aluminio, antimonio, magnesio, titanio y estaño en forma de metales, óxidos de metal o sales de metal, o ácidos, tales como por ejemplo ácido sulfúrico, ácido p-toluenosulfónico o bases, tales como por ejemplo hidróxido de potasio o metanolato de sodio.

Estos catalizadores de esterificación son homogéneos y después de finalizar la reacción permanecen por regla general en el poliesterálcohol. A este respecto es desventajoso que los catalizadores de esterificación que permanecen en el poliesterálcohol pueden perjudicar dado el caso la estabilidad de los poliesterálcoholes producidos frente a la hidrólisis así como la posterior reacción de estos poliesterálcoholes para dar poliuretano.

55 Así mismo, la presencia de los catalizadores homogéneos en el poliesterálcohol puede llevara a coloraciones.

Para eliminar esta desventaja se describe en el documento WO 2006/100231 un procedimiento para la producción de poliesterálcoholes en el que como catalizadores se utilizan enzimas. La producción o transesterificación de

poliesteralcoholes por medio de enzimas puede llevarse a cabo por lotes o de manera continua. En el caso del modo de procedimiento continuo, el catalizador se encuentra preferentemente inmovilizado, llevándose a cabo la reacción preferentemente en un reactor de flujo.

5 Sin embargo es común a las policondensaciones a alta temperatura y a las policondensaciones catalizadas enzimáticamente para la producción de poliesteralcoholes la desventaja de que la producción de poliesteralcoholes se lleva a cabo mediante reacciones de condensación en instalaciones, para las que es necesaria una periferia costosa. Para la policondensación a alta temperatura clásica, tal como también para la policondensación enzimática, son necesarios dispositivos en el reactor para la dosificación de líquidos y/o sólidos. El agua ha de eliminarse a vacío, introducción de un gas inerte o mediante una destilación de agente de arrastre a partir de la mezcla de reacción. Además, el agua tiene que separarse de los dioles, dado que estos tienen que permanecer como componente de reacción del componente ácido en la mezcla de reacción. La separación de agua y dioles se realiza por regla general con una columna de destilación. Los dispositivos para la generación de vacío, por ejemplo bombas, para la separación de dioles y agua, por ejemplo columnas de destilación, o para la introducción de una corriente de gas inerte requieren altas inversiones. En particular en el caso de la condensación a alta temperatura son necesarios además también dispositivos para la generación de temperaturas internas de reactor de 160-270 °C.

Son desventajas de los catalizadores enzimáticos su alto precio y el perjuicio del olor y del color de los poliesteralcoholes resultantes. Además puede producirse un desprendimiento de las enzimas de su soporte.

20 En el documento DE 10 2008 004 343 se describe un procedimiento para la producción de poliesteralcoholes en el que como catalizadores heterogéneos se utilizan catalizadores de cianuro polimetálico, también denominados como catalizadores DMC. Los catalizadores de este tipo se conocen y se utilizan con frecuencia como catalizadores para la producción de polieteralcoholes mediante adición de óxidos de alquileo a compuestos con átomos de hidrógeno reactivos. En la producción de poliesteralcoholes se ha mostrado que los catalizadores DMC son poco adecuados, dado que su actividad catalítica es insuficiente y no se obtenía producto homogéneo alguno.

25 El documento EP 1679322 describe un procedimiento para la producción de poliésteres mediante reacción de alcoholes polifuncionales con ácidos carboxílicos polifuncionales. Como catalizadores se utilizan silicatos de metal. En el caso de los productos que se describen en este documento se no se trata de poliesteralcoholes, sino de productos termoplásticos. Mediante el empleo de los catalizadores mencionados se facilitará la producción de productos con un peso molecular muy alto. Además, se mejorarán el comportamiento en el procesamiento termoplástico de los productos y las propiedades mecánicas de los productos finales, en particular se reducirá la tendencia a la degradación térmica de los productos durante el procesamiento.

Era el objetivo de la presente invención desarrollar un procedimiento para la producción catalítica de poliesteralcoholes con empleo de catalizadores heterogéneos que fuera sencillo y económico. El procedimiento llevaría a productos incoloros y libres de catalizador que podrían utilizarse sin tratamiento costoso para la producción de poliuretanos. Además sería posible utilizar el catalizador también como lecho fijo.

35 El objetivo pudo conseguirse sorprendentemente porque como catalizador para la producción de los poliesteralcoholes se utiliza una zeolita.

40 Es por consiguiente objeto de la invención un procedimiento para la producción de poliesteralcoholes mediante reacción catalítica de al menos un ácido carboxílico polifuncional con al menos un alcohol polifuncional y/o mediante polimerización catalítica con apertura de anillo de ésteres cíclicos, preferentemente lactonas, en particular  $\epsilon$ -caprolactona, en presencia de catalizadores, caracterizado porque como catalizador se utiliza una zeolita, siendo la zeolita una zeolita de titanio.

En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo la reacción total de los monómeros para dar el poliesteralcohol con uso de zeolitas.

45 Sin embargo es también posible llevar a cabo sólo una parte de la reacción con uso de zeolitas. La parte restante de la reacción puede llevarse a cabo de manera no catalizada o con uso de otros catalizadores de esterificación.

50 Las zeolitas son silicatos de aluminio cristalinos conocidos con estructuras de canal y de jaula ordenadas, cuyas aberturas de poro se encuentran en el intervalo de microporos. De acuerdo con la IUPAC, por microporos se entiende aquellos poros cuyos diámetros son inferiores a 2 nm. La red de tales zeolitas está construida por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$ , que están unidos a través de puentes de oxígeno comunes. De forma análoga existen fosfatos de aluminio construidos por tetraedros de  $\text{PO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  denominados AIPO MeAPO, MeAPSO con una estructura análoga a la zeolita, al igual que existen imidazolatos de metal denominados ZIF con una estructura análoga a la zeolita. Estos materiales análogos a la zeolita están completamente incluidos en la presente invención. Una visión general de las estructuras conocidas se encuentra por ejemplo en Ch. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, "Atlas of Zeolite Framework Types", 5ª ed. Elsevier, 2001.

55 También se conocen zeolitas que no contienen ningún aluminio y en las que en la red de silicato, en lugar de Si(IV) se encuentra en parte titanio como Ti(IV). Estas zeolitas de titanio, en particular aquellas con una estructura cristalina del tipo MFI, así como posibilidades para su producción se describen, por ejemplo en el documento EP-A

311 983 o el documento EP-A 405 978. Aparte de silicio y titanio, los materiales de este tipo pueden contener también elementos adicionales tales como aluminio, zirconio, germanio, estaño, hierro, cobalto, níquel, galio, boro o pequeñas cantidades de flúor.

5 Como zeolitas se utilizan aquellas que contienen titanio, en lo sucesivo denominadas zeolitas de titanio. La expresión zeolita de titanio designa por lo tanto un material que contiene pequeñas cantidades de titanio junto a óxido de silicio y constituido en una estructura de zeolita.

10 Zeolitas de titanio preferidas son aquellas con unidades de pentasita en la estructura, por ejemplo estructura MFI, MEL, BEA, MOR, MWW, en particular los tipos con asignación radiográfica a la estructura MFI, MOR, BEA, MWW, RRO, LEV, FER, en particular a la estructura mixta MFI-, MEL- o MFI/MEL. Las zeolitas de este tipo se describen por ejemplo en "Atlas of Zeolite Framework Types", Ch. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, 5ª ed. Elsevier, 2001.

La zeolita de titanio puede utilizarse como lecho fijo o como polvo.

15 Habitualmente las zeolitas de titanio mencionadas se producen haciendo reaccionar una mezcla acuosa de una fuente de SiO<sub>2</sub>, una fuente de titanio tal como dióxido de titanio o alcoholato de titanio y una plantilla orgánica que contiene nitrógeno para la formación de la estructura por ejemplo hidróxido de tetrapropilamonio, dado el caso también agregando compuestos de metal alcalino, en un recipiente de presión a temperatura elevada en un periodo de tiempo de pocas horas o algunos días, generándose el producto cristalino. Este se separa, por ejemplo se separa por filtración, se lava, se seca y se calcina para eliminar la base de nitrógeno orgánica a temperatura elevada. En los catalizadores de acuerdo con la invención para la producción de poliesterálcoholes, la relación molar de titanio con respecto a la suma de silicio más titanio se encuentra por regla general en el intervalo de 0,01:1 a 0,1:1. En el polvo así obtenido, el titanio se encuentra al menos parcialmente dentro de la estructura de zeolita en porcentajes cambiantes con coordinación cuatro, cinco o seis. Las zeolitas de titanio con estructura MFI se conocen porque pueden identificarse a través de un patrón determinado con la determinación de sus tomas de difracción de rayos X así como adicionalmente a través de una banda de oscilación de estructura en el intervalo infrarrojo (IR) a aproximadamente 960 cm<sup>-1</sup> y por lo tanto se diferencia de titanatos de metal alcalino o fases de TiO<sub>2</sub> cristalinas y amorfas.

20 Las zeolitas de titanio así producidas pueden utilizarse en forma de polvos, aglomerados de pulverización o en forma de cuerpos moldeados tales como hebras, gravilla, anillos, cilindros huecos, esferas o comprimidos. Como proceso de conformación pueden usarse en principio todos los métodos para la conformación correspondiente, tal como son habituales en general en los catalizadores. Se prefieren procesos en los que la conformación se realiza mediante extrusión en prensas extrusoras habituales, por ejemplo para hebras con un diámetro de habitualmente 1 a 10 mm, en particular de 2 a 5 mm. Si son necesarios aglutinantes y/o agentes auxiliares, a la extrusión le sigue convenientemente un proceso de mezclado o de amasado. Dado el caso tiene lugar después de la extrusión también una etapa de calcinación. Las hebras así obtenidas se triturarán dado el caso, preferentemente para dar granulado o gravilla con un diámetro de partícula de 0,1 a 5 mm, en particular de 0,5 a 2 mm.

35 Como aglutinante son adecuados en principio todos los compuestos utilizados para fines de este tipo; se prefieren compuestos, en particular óxidos, de silicio, de aluminio, de boro, de fósforo, de zirconio y/o de titanio o también arcillas, por ejemplo montmorillonitas, caolines o bentonitas o también otras zeolitas. Como aglutinante es de interés particular dióxido de silicio, pudiendo incorporarse el SiO<sub>2</sub> como sol de sílice o en forma de tetraalcoxisilanos en la etapa de conformación. Como agente auxiliar para los procesos de conformación de solidificación pueden mencionarse por ejemplo agentes auxiliares de extrusión para la extrusión, un agente auxiliar de extrusión habitual es metilcelulosa. Los agentes de este tipo se quemarán por completo por regla general en una etapa de calcinación posterior.

40 Los catalizadores procesados como cuerpos moldeados contienen hasta un 50 % en peso de aglutinante, con respecto a la masa total del catalizador, contenidos en aglutinante preferidos son del 0,1 al 30 % en peso, de manera especialmente preferente del 2 al 25 % en peso.

45 Los catalizadores se activan por regla general antes del uso mediante una temperatura elevada, preferentemente a de 100 a 800 °C, de manera especialmente preferente a de 200 a 600 °C y por lo demás, condiciones conocidas por el experto. En muchos casos la regeneración de los catalizadores es posible mediante reacción con aire, aire empobrecido, que es una mezcla de nitrógeno y oxígeno con un porcentaje de oxígeno que es menor que el del aire, o mediante extracción o lavado con disolventes orgánicos o agua.

50 Los catalizadores se utilizan en el uso como polvo preferentemente en una cantidad del 0,001 al 1 % en peso, con respecto al peso del poliesterálcohol. Preferentemente, la cantidad del catalizador se encuentra entre el 0,15 y el 0,25 % en peso, con respecto al peso del poliesterálcohol.

55 Después de la reacción se retira el catalizador del producto. Esto puede realizarse preferentemente por medio de filtración.

Después de la purificación el poliesterálcohol contiene la mayoría de las veces menos de 1 ppm de titanio y menos de 100 ppm de silicio, preferentemente menos de 0,5 ppm de titanio y 50 ppm de silicio, de manera especialmente

preferente menos de 0,2 ppm de titanio y 20 ppm de silicio, y en particular de menos de 0,1 ppm de titanio y 10 ppm de silicio.

El catalizador separado puede utilizarse de nuevo para el procedimiento. A este respecto, antes de la reutilización puede tener lugar una purificación del poliesterolcohol adherido.

- 5 En principio el catalizador podría cargarse también en el poliesterolcohol. Sin embargo, esto no se prefiere, dado que esto puede llevar a problemas en el procesamiento adicional para dar poliuretanos, en particular para dar poliuretanos termoplásticos (TPU).

La reacción de los materiales de partida para dar el poliesterolcohol en presencia de los catalizadores descritos se lleva a cabo en las condiciones habituales para ello.

- 10 Preferentemente la producción de los poliesterolcoholes se realiza, tal como se describe, mediante reacción de ácidos carboxílicos polifuncionales con alcoholes polifuncionales.

La producción de los poliesterolcoholes puede llevarse a cabo en una o dos etapas. En el caso del modo de proceder de una etapa, durante toda la reacción se lleva a cabo la esterificación de los ácidos carboxílicos y alcoholes y después se extrae el poliesterolcohol acabado. En el caso de la reacción de dos etapas, en una primera etapa a) se produce un poliesterolcohol y éste en una segunda etapa b) se hace reaccionar con ácidos carboxílicos o alcoholes adicionales o con un poliesterolcohol.

- 15

En una forma de realización preferida la reacción se lleva a cabo en dos etapas y comprende las siguientes etapas de procedimiento:

- 20 a) producción de al menos un poliesterolcohol de base mediante la reacción de en cada caso al menos un ácido dicarboxílico con en cada caso al menos un compuesto polihidroxílico  
 b) reacción del producto de la etapa a) o una mezcla del producto de la etapa a), dado el caso en mezcla con compuestos polihidroxílicos adicionales, con una zeolita de titanio.

A este respecto, preferentemente la etapa a) se lleva a cabo en presencia de un catalizador de esterificación. El catalizador de esterificación se selecciona a este respecto preferentemente del grupo que contiene ácidos toluenosulfónicos y compuestos organometálicos. Se prefieren a este respecto compuestos organometálicos a base de titanio o estaño. A este respecto los compuestos organometálicos son tetrabutolato de titanio u octoato de estaño (II), laurato de dibutilestaño y/o cloruro de estaño.

- 25

En una forma de realización preferida, en el procedimiento de dos etapas, la etapa b) se lleva a cabo de manera continua.

- 30 A este respecto la reacción total o una parte de la reacción puede llevarse a cabo con los catalizadores de zeolita. En el caso de la reacción de dos etapas una etapa puede llevarse a cabo con un catalizador de zeolita y la otra con otro catalizador. En caso de que se proceda de este modo, se prefiere llevar a cabo la segunda etapa con uso de un catalizador de zeolita.

Los poliesterolcoholes producidos de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención presentan, en función del fin de uso deseado, un índice de hidroxilo en el intervalo entre 20 y 400 mg de KOH/g. A este respecto, el índice de hidroxilo de poliesterolcoholes que se utilizan para la producción de espumas blandas de poliuretano así como elastómeros de poliuretano celulares o termoplásticos, se encuentra preferentemente en el intervalo entre 20 y 250 mg de KOH/g. Los poliesterolcoholes para el empleo en espumas rígidas de poliuretano presentan preferentemente un índice de hidroxilo de más de 100 mg de KOH/g, en particular entre 100 y 400 mg de KOH/g.

- 35

Como ácidos carboxílicos polifuncionales se utilizan en la mayoría de los casos ácidos dicarboxílicos, tales como ácidos dicarboxílicos alifáticos, preferentemente ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, u otros ácidos dicarboxílicos alifáticos, o ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico. Los ácidos dicarboxílicos pueden usarse a este respecto tanto individualmente como también en mezcla entre sí. En lugar de o en mezcla con los ácidos dicarboxílicos pueden utilizarse también los correspondientes derivados de ácido dicarboxílico, tales como por ejemplo ésteres de ácido dicarboxílico de alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono o anhídridos de los mismos, por ejemplo anhídrido de ácido ftálico.

- 40  
 45

Como compuesto polihidroxílico son adecuados todos los alcoholes al menos dihidroxílicos, sin embargo preferentemente componentes de diol tales como por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, neopentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol. Para aumentar la funcionalidad de los poliesterolcoholes pueden utilizarse también alcoholes trihidroxilados o superiores. Ejemplos de ellos son glicerol, trimetilolpropano y pentaeritritol. Es posible también el empleo de productos oligoméricos o poliméricos con al menos dos grupos hidroxilo. Ejemplos de ellos son politetrahidrofurano, polilactonas, poliglicerol, polieteroles, poliesterol o  $\alpha,\omega$ -dihidroxipoli-butadieno.

- 50  
 55

Para la producción de los poliesterálcoholes se policondensan los ácidos y/o derivados policarboxílicos orgánicos y alcoholes polihidroxílicos preferentemente en una relación molar de 1:1 a 2,1, preferentemente de 1:1,05 a 1,9.

5 La producción de una etapa de los poliesterálcoholes o la etapa de reacción a) de la producción de dos etapas de los poliesterálcoholes se lleva a cabo, tal como se describe, mediante reacción de los ácidos carboxílicos polifuncionales con los alcoholes polifuncionales con eliminación del agua. Preferentemente para la realización de la etapa de procedimiento a) se usa un reactor de tanque con agitación con agitador y columna de destilación. Este aparato representa por regla general un sistema cerrado y puede evacuarse en general con ayuda de una bomba de vacío. Los productos de partida se calientan con agitación y preferentemente con exclusión de aire (por ejemplo en atmósfera de nitrógeno o a presión reducida). El agua generada durante la policondensación se separa por  
10 destilación preferentemente a baja presión o a una presión que se reduce de manera continua (véase Batchwise Vacuum-Melt-Verfahren, Houben-Weyl 14/2, 2).

La temperatura de reacción se encuentra a este respecto preferentemente entre 160 y 280 °C. La presión en el transcurso de la reacción se reduce gradualmente, la presión final se encuentra a este respecto preferentemente por debajo de 20 kPa. A esta presión se conduce adicionalmente la reacción hasta el grado de reacción deseado.

15 En el caso de la realización de procedimiento de una etapa puede llevarse a cabo preferentemente la reacción total con uso de catalizadores de zeolita. En el transcurso de la reacción pueden utilizarse también diferentes catalizadores, sin embargo, esta forma de realización no se prefiere. Los poliesterálcoholes producidos de acuerdo con el procedimiento de una etapa presentan habitualmente los índices de hidroxilo e índices de acidez descritos anteriormente inferiores a 2 mg de KOH/g.

20 En el caso de la producción de dos etapas de los poliesterálcoholes los productos de reacción de la etapa a) presentan preferentemente un peso molecular promedio en número en el intervalo de 200 g/mol a 10000 g/mol, de manera especialmente preferente en el intervalo de 500 - 5000 g/mol.

25 Los índices de acidez de los poliesterálcoholes de base producidos en la etapa a) se encuentran preferentemente en el intervalo de menos de 10 g de KOH / kg, más preferentemente en el intervalo de menos de 5 g de KOH / kg, en particular en el intervalo de menos de 2 g de KOH/kg. El índice de acidez sirve para la determinación del contenido del poliesterol en ácidos orgánicos libres. El índice de acidez se determina mediante el número de mg de KOH (o g de KOH) que se consumen para la neutralización de 1 g (o 1 kg) de muestra.

30 La funcionalidad de los poliesterálcoholes de base producidos en la etapa a) se encuentra, en función de las materias primas utilizadas, preferentemente en el intervalo de al menos 1,9 a 4,0, más preferentemente en el intervalo de 2,0 a 3,0.

35 Tal como se describe, la etapa a) puede llevarse a cabo con uso de catalizadores de zeolita. Sin embargo también es posible trabajar sin catalizadores o preferentemente con uso de catalizadores de esterificación habituales. Ejemplos de catalizadores de esterificación habituales son preferentemente compuestos organometálicos, tales como tetrabutylato de titanio, dioctoato de estaño o dilaurato de dibutylestano, un ácido, tal como ácido sulfúrico, ácido p-toluenosulfónico o una base, tal como hidróxido de potasio o metanolato de sodio. Estos catalizadores de esterificación son por regla general homogéneos y permanecen después de finalizar la reacción en general en el poliesterálcohol. La reacción se lleva a cabo en este sentido a 160 - 280 °C, preferentemente a 200 - 260 °C.

La segunda etapa de procedimiento (etapa b)) del procedimiento de dos etapas se lleva a cabo preferentemente exclusivamente por medio de catalizadores de zeolita. En la etapa b) se realiza o bien

- 40
1. la transesterificación catalizada por medio de catalizadores de zeolita sin glicólisis adicional,
  2. la glicólisis catalizada por medio de catalizadores de zeolita sin la transesterificación adicional o
  3. una reacción mixta de transesterificación catalizada por medio de catalizadores de zeolita y glicólisis o alcoholólisis catalizada por medio de catalizadores de zeolita.

45 En el caso de la transesterificación catalizada por medio de catalizadores de zeolita (véase N° 1) se mezclan dos o más poliesterálcoholes de base de la etapa a) con una cantidad suficiente de catalizadores de zeolita, no añadiéndose entonces en cambio ningún compuesto polihidroxílico polifuncional adicional (dioles, glicoles). En este caso se forma un nuevo poliesterol, que idealmente es un copolímero estadístico a partir de los monómeros de todos los poliesterálcoholes de base utilizados.

50 En el caso de la glicólisis catalizada por medio de catalizadores de zeolita se hace reaccionar sólo un poliesterálcohol de base de la etapa a) con uno o varios compuestos polihidroxílicos, preferentemente con dioles o polioles, y una cantidad adecuada de catalizadores de zeolita. En este caso se reduce por regla general el peso molecular medio del poliesterálcohol de base mediante la glicólisis o mediante la alcoholólisis de una parte de los enlaces éster.

55 Como alternativa, en la etapa de procedimiento b) puede efectuarse también una reacción mixta de transesterificación catalizada por medio de catalizadores de zeolita y glicólisis o alcoholólisis catalizada por medio de catalizadores de zeolita. En este sentido se hace reaccionar una mezcla de al menos poliesterálcoholes de base de

la etapa a) y al menos un compuesto polihidroxiílico polifuncional, preferentemente dioles o polioles, con una cantidad adecuada del catalizador de zeolita. La variación del peso molecular medio o de los otros parámetros de sustancias de los poliesterálcoholes de base, tales como viscosidad, índice de acidez o punto de fusión, depende en esta variante de la etapa de procedimiento b) de los componentes utilizados en el caso individual, en particular del tipo y la cantidad de los poliesterálcoholes de base utilizados y del tipo y la cantidad de los compuestos polihidroxiílicos utilizados.

Las propiedades del producto final de la etapa b) dependen así mismo de si la transesterificación o glicólisis de acuerdo con la etapa b) ha tenido lugar por completo. La completitud de la transesterificación o glicólisis de acuerdo con la etapa b) depende a su vez del tiempo de reacción, proporcionando largos tiempos de reacción una transesterificación o glicólisis completa. Preferentemente los tiempos de reacción para la etapa de transesterificación b) se seleccionan de modo que finalmente resultan poliesterálcoholes, que tienen propiedades lo más similares posible a las de aquellos poliesterálcoholes que se produjeron de acuerdo con el procedimiento de policondensación a alta temperatura de una etapa clásico. El tiempo de reacción de la transesterificación o glicólisis de acuerdo con la etapa b) puede ascender a entre 1 a 36 horas, preferentemente entre 2 y 24 horas.

La reacción de acuerdo con la etapa de procedimiento b) puede llevarse a cabo, al igual que aquélla de acuerdo con la etapa de procedimiento a), en presencia de un disolvente o en ausencia de un disolvente (reacción "en masa").

Si la reacción de acuerdo con la etapa de procedimiento b) se lleva a cabo en presencia de un disolvente, entonces pueden utilizarse todos los disolventes adecuados conocidos, en particular los disolventes tolueno, dioxano, hexano, tetrahidrofurano, ciclohexano, xileno, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, N-metil-pirrolidona, cloroformo. La elección del disolvente depende en el caso individual de los eductos utilizados (los poliesterálcoholes de base y los compuestos polihidroxiílicos) y en particular de sus propiedades de solubilidad. La reacción de acuerdo con la etapa de procedimiento b) en presencia de un disolvente tiene sin embargo la desventaja de que comprende etapas de procedimiento parciales adicionales, en concreto disolver el al menos un poliesterálcohol de base en el disolvente y eliminar el disolvente después de la reacción. Además, disolver el al menos un poliesterálcohol de base en el disolvente puede ser problemático en función de la hidrofobia del poliesterálcohol de base y dado el caso disminuir el rendimiento.

En una forma de realización preferida adicional del procedimiento se utilizan en la etapa de procedimiento b) preferentemente aquellos poliesterálcoholes de base y dado el caso compuestos polihidroxiílicos adicionales que tienen conjuntamente un contenido en agua de menos del 0,1 % en peso, preferentemente de menos del 0,05 % en peso, más preferentemente de menos del 0,03 % en peso, en particular de menos del 0,01 % en peso. En el caso de mayores contenidos en agua durante la etapa de procedimiento b) tiene lugar además de la transesterificación también la hidrólisis, de modo que el índice de acidez del poliesterálcohol durante la etapa b) aumentaría de manera indeseada. La realización de la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención con un contenido en agua de menos del 0,1 % en peso, preferentemente de menos del 0,05 % en peso, más preferentemente de menos del 0,03 % en peso, en particular de menos del 0,01 % en peso lleva por lo tanto a la producción de poliesterálcoholes especiales con bajo índice de acidez como productos finales. Los poliesterálcoholes con bajo índice de acidez son en general estables frente a la hidrólisis como poliesterálcoholes con alto índice de acidez, dado que los grupos ácido libres catalizan la reacción inversa, es decir, la hidrólisis.

Una producción de poliesterálcoholes con contenidos en agua de más del 0,1 % en peso lleva a poliesterálcoholes con un índice de acidez de más de 10 mg de KOH/g. Los poliesterálcoholes con índices de acidez así de altos (superiores a 10 mg de KOH/g) no son adecuados o sólo escasamente adecuados para la mayoría de las aplicaciones industriales, en particular para su uso en la producción de poliesterálcoholes.

También los poliesterálcoholes, en función del contenido en humedad del aire y la temperatura, absorben al menos el 0,01 % en peso, por regla general al menos el 0,02 % en peso, en algunos casos también más del 0,05 % en peso de agua. En función del grado de reacción y del peso molecular de los poliesterálcoholes de base utilizados esta concentración de agua es mayor que la concentración de agua de equilibrio. Si el poliesterálcohol no se seca antes de la etapa de procedimiento b), entonces se utiliza inevitablemente la hidrólisis del poliesterálcohol.

El contenido en agua de los poliesterálcoholes de base que se utilizan en la etapa b) se seca por lo tanto preferentemente antes de la transesterificación de acuerdo con la etapa de procedimiento b). También el compuesto polihidroxiílico polifuncional que va a utilizarse dado el caso, por ejemplo el diol, se seca preferentemente antes de la reacción de transesterificación, para alcanzar el bajo contenido en agua mencionado anteriormente con la transesterificación. El secado puede llevarse a cabo por medio de procedimientos de secado habituales de acuerdo con el estado de la técnica, así por ejemplo mediante secado a través de tamices moleculares o evaporadores de película descendente. Como alternativa también pueden obtenerse poliesterálcoholes de base con bajos contenidos en agua, preferentemente de menos del 0,1 % en peso, más preferentemente de menos del 0,05 % en peso, más preferentemente de menos del 0,03 % en peso, en particular de menos del 0,01 % en peso, llevando a cabo la reacción de acuerdo con la etapa de procedimiento a) así como también una posible etapa de almacenamiento intermedio del al menos un poliesterálcohol de base en condiciones inertes, así por ejemplo en una atmósfera de gas inerte, preferentemente en una atmósfera de nitrógeno. En este caso los poliesterálcoholes de base no tienen desde un principio ninguna posibilidad de absorber cantidades importantes de agua del entorno. Podría sobrar

entonces una etapa de secado separada.

En una forma de realización preferida adicional del procedimiento se almacena de manera intermedia por lo tanto el al menos un poliesterolcohol de base de la etapa de procedimiento a) antes de la reacción de acuerdo con la etapa de procedimiento b), preferentemente en una atmósfera de gas inerte, para mantener bajo el contenido en agua. A partir de los poliesterolcoholes de base almacenados de manera intermedia puede entonces reunirse una mezcla de dos o varios poliesterolcoholes de base en relaciones de cantidades adecuadas, para obtener, después de la transesterificación y después de la posible glicólisis adicional con compuestos polihidroxílicos, un poliesterolcohol especial determinado con propiedades físicas muy específicas y con estructura específica.

Los poliesterolcoholes producidos de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención de dos etapas tienen por regla general índices de acidez relativamente bajos, en concreto preferentemente índices de acidez de menos de 3 mg de KOH por gramo de poliesterol, más preferentemente de menos de 2 mg de KOH por gramo de poliesterolcohol, en particular de menos de 1 mg de KOH por gramo de poliesterolcohol.

Estos bajos índices de acidez se garantizan en particular porque la etapa de procedimiento b) se lleva a cabo preferentemente con un contenido en agua de menos del 0,1 % en peso, más preferentemente de menos del 0,05 % en peso, más preferentemente de menos del 0,03 % en peso, en particular de menos del 0,01 % en peso.

Tal como se describe, los poliesterolcoholes puede producirse también mediante polimerización con apertura de anillo de ésteres cíclicos, preferentemente de lactonas, en particular  $\epsilon$ -caprolactona. Estos ésteres cíclicos pueden utilizarse solos o en mezcla con los materiales de partida descritos anteriormente.

Para la realización de la etapa de procedimiento a) pueden utilizarse todos los reactores cuyo uso se conoce para policondensaciones a alta temperatura clásicas (véase para ello Ullmann Enciclopedia (Electronic Release), capítulo: Polyesters, párrafo: Polyesters as Intermediates for Polyurethane).

La realización de la etapa de procedimiento b) tiene lugar en la mayoría de los casos en un intervalo de temperatura de 50-160 °C, preferentemente a presión normal. Preferentemente la reacción se realiza en una atmósfera inerte con exclusión de la humedad del aire, por ejemplo mediante transferencia de nitrógeno. La realización de la etapa de procedimiento b) tiene lugar preferentemente en un tanque con agitación calentado o reactor de lecho fijo. El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo de manera discontinua, de manera semicontinua o de manera continua.

Los poliesterolcoholes producidos de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden procesarse preferentemente mediante reacción con isocianatos para dar poliuretanos, tales como espumas rígidas de poliuretano, espumas blandas de poliuretano, espumas integrales, tales como por ejemplo suelas de zapato. Un campo de aplicación especialmente preferido es la producción de elastómeros de poliuretano termoplásticos, también denominados TPU.

Así mismo se conocen en general procedimientos para la producción de los poliuretanos. Por ejemplo pueden producirse poliuretanos termoplásticos mediante reacción de diisocianatos con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato, preferentemente alcoholes difuncionales y dado el caso agentes de extensión de cadena con un peso molecular de 50 a 499 dado el caso en presencia de catalizadores y/o coadyuvantes habituales.

Como diisocianatos se utilizan isocianatos aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos habituales, preferentemente diisocianatos, por ejemplo 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), 1,5-naftalendiisocianato (NDI), 2,4- y/o 2,6-toluidendiisocianato (TDI), difenilmetandiisocianato-3,3'-dimetil-difenil-diisocianato, 1,2-difeniletandiisocianato y/o fenilendiisocianato, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/o octametilendiisocianato, 2-metil-pentametilendiisocianato-1,5, 2-etil-butilen-diisocianato-1,4, pentametilendiisocianato-1,5, butilen-diisocianato-1,4, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-iso-cianatometil-ciclohexano (isoforon-diisocianato, IPDI), 1-metil-2,4- y/o -2,6-ciclohexano-diisocianato, 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-diclohexilmetano-diisocianato (H12MDI) éster de ácido 2,6-diiisocianatohexanocarboxílico, 1,4- y/o 1,3-bis(iso-cianatometil)ciclohexano (HXDI), 1,4-ciclohexano-diisocianato, 1-metil-2,4-y/o -2,6-ciclohexano-diisocianato y/o 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diclohexil-metano-diisocianato, preferentemente 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), 1,5-naftalendiisocianato (NDI), 2,4-y/o 2,6-toluidendiisocianato (TDI), hexametilendiisocianato, 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-diclohexilmetano-diisocianato (H12MDI), y/o IPDI, en particular 4,4'-MDI y/o hexametilendiisocianato y/o H12MDI.

Como compuestos reactivos frente a isocianatos se utilizan, tal como se describe, los poliesterolcoholes de acuerdo con la invención. En mezcla con estos pueden utilizarse en general compuestos reactivos frente a isocianatos, por ejemplo poliesteroles, polieteroles y/o policarbonatodíoles, que se resumen habitualmente también con el término "polioles", con pesos moleculares de 500 a 12000 g/mol, preferentemente de 600 a 6000, en particular de 800 a 4000, y preferentemente una funcionalidad media de 1,8 a 2,3, preferentemente de 1,9 a 2,2, en particular 2. Preferentemente se utilizan exclusivamente los poliesterolcoholes de acuerdo con la invención como compuestos reactivos frente a isocianatos.

Entre los compuestos reactivos frente a isocianatos figuran también los agentes de extensión de cadena. Como



agentes de extensión de cadena pueden utilizarse en general compuestos alifáticos, aralifáticos, aromáticos y/o cicloalifáticos conocidos con un peso molecular de 50 a 499, preferentemente compuestos bifuncionales, por ejemplo alcanodiolos con 2 a 10 átomos de C en el resto alquileo, preferentemente butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, propanodiol- 1,3, etilenglicoles-1,2 y/o di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- y/o decaalquilenglicoles con 3 a 8 átomos de carbono , preferentemente alcanodiolos no ramificados, en particular propano-1,3-diol, butano-1,4-diol y hexanodiol-1,6.

Habitualmente se utilizan catalizadores que aceleran la reacción entre los grupos NCO de los diisocianatos y los grupos hidroxilo de los componentes estructurales, son las aminas terciarias conocidas de acuerdo con el estado de la técnica y habituales, tales como por ejemplo trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi)-etanol, diazabicyclo-(2,2,2)-octano y similares así como en particular compuestos organometálicos tales como ésteres de ácido titánico, compuestos de hierro tales como por ejemplo acetilacetato de hierro (III), compuestos de estaño, por ejemplo diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de estaño o las sales de dialquilestaño de ácidos carboxílicos alifáticos tales como diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño o similares. Los catalizadores se utilizan habitualmente en cantidades de 0,00001 a 0,1 partes en peso por 100 partes en peso de compuesto polihidroxílico.

Además de catalizadores pueden agregarse a los componentes estructurales también coadyuvantes habituales. Se mencionan por ejemplo sustancias tensioactivas, agentes ignífugos, agentes de nucleación, coadyuvantes de deslizamiento y de desmoldeo, colorantes y pigmentos, inhibidores, estabilizadores frente a la hidrólisis, la luz, el calor, la oxidación o la coloración, agentes protectores frente a la degradación microbiana, materiales de carga inorgánicos y/u orgánicos, agentes de refuerzo y ablandadores.

Datos más detalladas en cuanto a los coadyuvantes y aditivos mencionados anteriormente se desprenden de la bibliografía científica, por ejemplo de Plastics Additive Handbook, 5ª edición, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, Múnich, 2001. Todos los pesos moleculares mencionados en este documento presentan la unidad [g/mol].

Para el ajuste de la dureza de los TPU pueden variarse el componente estructural polioles y agentes de extensión de cadena en relaciones molares relativamente amplias. Han dado buenos resultados relaciones molares de polioles con respecto a los agentes de extensión de cadena que van a utilizarse en total de 10/1 a 1/10, en particular de 1/1 a 1/4, aumentando la dureza de los TPU con un contenido creciente en agente de extensión de cadena.

La producción de los poliuretanos puede realizarse de acuerdo con los procedimientos conocidos de manera discontinua o de manera continua, por ejemplo con extrusoras de reacción o el procedimiento de cinta transportadora de acuerdo con el procedimiento de prepolímero o de un golpe, preferentemente el procedimiento de un golpe. En el caso del procedimiento de prepolímero pueden mezclarse los componentes que van a reaccionar isocianatos, polioles y dado el caso agentes de extensión de cadena, catalizadores y/o coadyuvantes uno tras otro o al mismo tiempo entre sí, comenzando la reacción inmediatamente. En el caso de procedimiento de extrusora los componentes estructurales isocianatos, polioles y dado el caso agentes de extensión de cadena, catalizadores y/o coadyuvantes introducidos individualmente o como mezclas en la prensa extrusora, se hacen reaccionar habitualmente a temperaturas de 100 °C a 280 °C, preferentemente de 140 °C a 250 °C. El TPU obtenido se extruye, se enfría y se granula.

Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención fue sorprendentemente posible reducir el tiempo de reacción necesario para la producción de los poliesteralcoholes. Los poliesteralcoholes se caracterizan por una estabilidad en almacenamiento mejorada y un bajo índice colorimétrico. No había ninguna desventaja en las propiedades de procesamiento y en los valores característicos de los poliuretanos producidos con el uso de los poliesteralcoholes.

La invención se explicará en detalle en los siguientes ejemplos.

#### **Ejemplo 1 Producción de una zeolita en forma de hebra**

Se mezclaron 3,0 kg de polvo de una zeolita de titanio con 2,5 kg de Ludox® AS 40, 3,83 kg de una dispersión de poliestireno al 33,5 %, 120 g de Walocel®, 40 g de poli(óxido de etileno) y 1000 g de agua durante 65 min en una cuba. A continuación se extruyó la mezcla a una presión de 14 MPa dando productos extruidos de 1,5 mm. Los productos extruidos se secaron durante 16 h a 120 °C y por último se calcinaron durante 5 h a 490 °C al aire. Se obtuvieron 3,75 kg de productos extruidos con un contenido en Ti del 1,5 % y un contenido en Si del 44,0 %.

Producción de los poliesteralcoholes

#### **Ejemplo comparativo 1**

Se cargaron 6040,1 g de ácido adípico, 1406,8 g de etilenglicol, 2042,6 g de butanodiol-1,4, 1 ppm de tetrabutanolato de titanio y 5 ppm de octoato de estaño en un matraz redondo con un volumen de 12 litros. La mezcla se calentó con agitación hasta 180 °C y se dejó durante 3 horas a esta temperatura. A este respecto se eliminó el agua generada mediante destilación.

Después se calentó la mezcla hasta 240 °C y se dejó a esta temperatura bajo un vacío de 4 kPa, hasta que se hubo

alcanzado un índice de acidez inferior a 1 mg de KOH/g.

El poliesteralcohol líquido, incoloro, generado tenía los siguientes valores característicos:

índice de hidroxilo:	56,5 mg de KOH/g
índice de acidez:	0,10 mg de KOH/g
viscosidad:	670 mPa.s a 75 °C
contenido en agua:	0,04%
índice colorimétrico:	64 APHA/Hazen
tiempo de ciclo:	14 horas
contenido en metal en el poliesteralcohol:	Ti: 0,21 ppm; Sn: 1,2 ppm

### Ejemplo comparativo 2

- 5 Se cargaron 5301,6 g de ácido adípico, 1586,4 g de hexanodiol-1,6, 2419,5 g de butanodiol-1,4 y 10 ppm de octoato de estaño en un matraz redondo con un volumen de 12 litros. La mezcla se calentó con agitación hasta 180 °C y se dejó durante 3 horas a esta temperatura. A este respecto se eliminó el agua generada mediante destilación.

Después se calentó la mezcla hasta 240 °C y se dejó a esta temperatura bajo un vacío de 4 kPa, hasta que se hubo alcanzado un índice de acidez inferior a 1 mg de KOH/g.

- 10 El poliesteralcohol líquido, incoloro, generado tenía los siguientes valores característicos:

índice de hidroxilo:	56 mg de KOH/g
índice de acidez:	0,27 mg de KOH/g
viscosidad:	690 mPa.s a 75 °C
contenido en agua:	0,1%
índice colorimétrico:	50 APHA/Hazen
tiempo de ciclo:	11 horas
contenido en metal en el poliesteralcohol:	Sn: 2,6 ppm

### Ejemplo 1

- 15 Se cargaron 6040,1 g de ácido adípico, 1406,8 g de etilenglicol, 2042,6 g de butanodiol-1,4 y 18,9 g de catalizador de zeolita de titanio en un matraz redondo con un volumen de 12 litros. La mezcla se calentó con agitación hasta 180 °C y se dejó durante 3 horas a esta temperatura. A este respecto se eliminó el agua generada mediante destilación.

Después se calentó la mezcla hasta 240 °C y se dejó a esta temperatura bajo un vacío de 4 kPa, hasta que se hubo alcanzado un índice de acidez inferior a 1 mg de KOH/g.

- 20 Después de la filtración del catalizador de zeolita de titanio se obtuvo un poliesteralcohol líquido, incoloro, con los siguientes valores característicos:

índice de hidroxilo:	57 mg de KOH/g
índice de acidez:	0,1 mg de KOH/g
viscosidad:	660 mPa.s a 75 °C
contenido en agua:	0,05%
índice colorimétrico:	12 APHA/Hazen
tiempo de ciclo:	10 horas
contenido en metal en el poliesteralcohol:	Ti: < 0,1 ppm

### Ejemplo 2

- 25 Se cargaron 5301,6 g de ácido adípico, 1586,4 g de hexanodiol-1,6, 2419,5 g de butanodiol-1,4 y 18,6 g de catalizador de zeolita de titanio en un matraz redondo con un volumen de 12 litros. La mezcla se calentó con agitación hasta 180 °C y se dejó durante 3 horas a esta temperatura. A este respecto se eliminó el agua generada mediante destilación.

## ES 2 465 073 T3

Después se calentó la mezcla hasta 240 °C y se dejó a esta temperatura bajo un vacío de 4 kPa, hasta que se hubo alcanzado un índice de acidez inferior a 1 mg de KOH/g.

Después de la filtración del catalizador de zeolita de titanio se obtuvo un poliesterálcohol líquido, incoloro, con los siguientes valores característicos:

índice de hidroxilo:	56 mg de KOH/g
índice de acidez:	0,51 mg de KOH/g
viscosidad:	680 mPa.s a 75 °C
contenido en agua:	0,04%
índice colorimétrico:	18 APHA/Hazen
tiempo de ciclo:	9 horas
contenido en metal en el poliesterálcohol:	Ti: < 0, 1ppm

5

Poliesterol	Diol	Índice de OH (mg de KOH/g)	Índice de acidez (mg KOH/g)	Viscosidad (75°C) (mPa.s)	Índice colorimétrico (APHA/Hazen)	Tiempo de ciclo Horas
Ejemplo comparativo 1	etilenglicol, butanodiol 1,4	56,5	0,1	670	64	14
Ejemplo comparativo 2	butanodiol 1,4, hexanodiol 1,6	56	0,27	690	50	11
Ejemplo 1	etilenglicol, butanodiol 1,4	57	0,1	660	12	10
Ejemplo 2	butanodiol 1,4, hexanodiol 1,6	56	0,51	680	18	9

La tabla 1 muestra que los poliesteroles producidos de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención podían producirse en un tiempo de ciclo más corto y que los poliesteroles producidos de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención presentan una menor coloración.

10

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de poliesteralcoholes mediante reacción catalítica de al menos un ácido carboxílico al menos polifuncional con al menos un alcohol polifuncional y/o mediante polimerización catalítica con apertura de anillo de ésteres cíclicos en presencia de catalizadores, **caracterizado porque** como catalizador se utiliza una zeolita, siendo la zeolita una zeolita de titanio.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la zeolita presenta una asignación radiográfica a la estructura MFI, MOR, BEA, MWW, RRO, LEV, FER, MEL o estructura mixta MFI/MEL según el "Atlas of Zeolite Framework Types", Ch. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, 5ª ed. Elsevier, 2001.
- 10 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 a 2, **caracterizado porque** la zeolita presenta asignación radiográfica a la estructura mixta MFI, MEL o MFI/MEL según el "Atlas of Zeolite Framework Types", Ch. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, 5ª ed. Elsevier, 2001.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la reacción total se lleva a cabo en presencia de una zeolita de titanio.
- 15 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la zeolita de titanio se utiliza como lecho fijo.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la zeolita de titanio se utiliza como polvo.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la reacción se lleva a cabo en dos etapas y comprende las siguientes etapas de procedimiento:
- 20 a) producción de al menos un poliesteralcohol de base mediante la reacción de en cada caso al menos un ácido dicarboxílico con en cada caso al menos un compuesto polihidroxílico  
b) reacción del producto de la etapa a) o una mezcla del producto de la etapa a), dado el caso en mezcla con compuestos polihidroxílicos adicionales, con una zeolita de titanio.
- 25 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** la etapa a) se lleva a cabo en presencia de un catalizador de esterificación.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** la etapa a) se lleva en presencia de un catalizador de esterificación seleccionado del grupo que contiene ácidos toluenosulfónicos y compuestos organometálicos.
- 30 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** los compuestos organometálicos son aquellos a base de titanio o estaño.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** los compuestos organometálicos son tetrabutolato de titanio u octoato de estaño (II), laurato de dibutilestaño y/o cloruro de estaño.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** la etapa b) se lleva a cabo de manera continua.