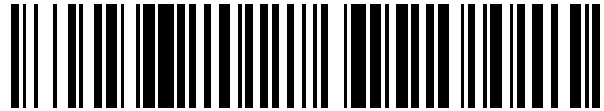


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 500 650**

51 Int. Cl.:

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 69/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.09.2010 E 10757166 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.06.2014 EP 2486000**

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

30 Prioridad:

08.10.2009 DE 102009048775

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

30.09.2014

73 Titular/es:

**OXEA GMBH (100.0%)
Otto-Roelen-Strasse 3
46147 Oberhausen, DE**

72 Inventor/es:

**FREY, GUIDO D. y
STRUTZ, HEINZ**

74 Agente/Representante:

COBO DE LA TORRE, María Victoria

ES 2 500 650 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 polioléster

5 (0001) La invención se refiere a un procedimiento para la producción de polioléster de ácido de monocarboxílico alifático lineal o ramificado con de 3 a 20 átomos de carbono y polioles mediante la transformación de los compuestos originales en presencia de un ácido Lewis que contiene al menos un elemento de los grupos 4 al 14 del sistema periódico de los elementos como catalizador.

10 (0002) Éster de alcoholes polivalentes, también llamados polioléster, son aplicados de modo amplio y variado en la técnica, por ejemplo, como ablandadores o lubricantes. Mediante la selección de productos de partida adecuados pueden ajustarse de forma controlada las propiedades físicas de las sustancias, como por ejemplo, el punto de ebullición o la viscosidad, y tener en cuenta las propiedades químicas, como la resistencia a la hidrólisis o la estabilidad frente a una degradación oxidativa. También se pueden hacer a la medida adecuada los poliolésteres para solucionar problemas de aplicación técnica concretos. Una visión de conjunto detallada sobre el empleo de poliolésteres se encuentran por ejemplo en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edición, 1958, VCH Verlagsgesellschaft, Vol. A1, páginas 305-319; 1990, Vol. A15, páginas 438-440 ó en Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3ª Edición, John Wiley & Sons, 1978, Vol. 1, páginas 778-787; 1981, Vol. 14, páginas 496-498. El empleo de poliolésteres como lubricantes tiene una gran importancia técnica y se emplean en ámbitos de aplicación en los que lubricantes a base de aceites minerales sólo cumplen los requisitos requeridos de forma incompleta. Poliolésteres se usan especialmente como aceites de motores de turbinas y aceites de instrumentos. Poliolésteres para aplicaciones de lubricantes, a menudo se basan en 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, trimetilopropano, pentaeritrita, 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol, glicerina ó 3(4),8(9)-di-hidroximetiloltricitro [5.2.1.0^{2,6}]decano, también designado como TCD-alcohol DM, como componentes de alcohol.

(0003) Como ablandadores se usan los poliolésteres en amplios ámbitos. Los ablandadores encuentran múltiple aplicación en plásticos, medios de recubrimiento, pastas obturadoras, artículos de caucho y de goma. Intervienen con sustancias de alto polímero termoplásticos, sin reaccionar químicamente, preferentemente mediante su poder de disolución y de hinchamiento en acción recíproca física. Mediante lo cual se conforma un sistema homogéneo, cuya zona termoplástica frente al polímero original es desplazado a bajas temperaturas, entre otros, con el resultado de que se optimizan sus propiedades mecánicas, por ejemplo, su poder de deformación, elasticidad, resistencia aumenta y su dureza se reduce.

35 (0004) Para ofrecer a los ablandadores otros ámbitos de aplicaciones más amplios, tienen que cumplir un serie de criterios. En el caso ideal deberían ser inodoros, incoloros, resistentes a la luz, resistentes al frío y resistentes al calor. Además se espera que sean insensibles al agua, poco combustibles y poco volátiles, y que no perjudiquen a la salud. Además, la producción de ablandadores debe ser sencilla, y, para cumplir con los requisitos ecológicos, debe tener lugar evitando residuos, como productos secundarios no reciclables y aguas residuales que contienen sustancias nocivas.

(0005) Una clase especial de poliolésteres (en abreviatura se designan G-Ésteres) contiene como componentes de alcohol dioles, ó bien, éterdioles, como por ejemplo, etiloglicol, dietiloglicol, trietiloglicol, tetraetiloglicol, 1,2-propilenoglicol o propilenoglicoles más altos. Su fabricación puede tener lugar de distintos modos. Junto a la transformación de alcohol y ácido, dado el caso, en presencia de catalizadores ácidos se emplean en la práctica otros procesos para obtener G-Ésteres, entre otros, la reacción de diol con halogenuro de ácido, la transesterificación de un éster de ácido carbónico con un diol y la adición de óxido etilénico a los ácidos carboxílicos (etoxilación). En la producción industrial se han impuesto como procedimientos de producción solamente la transformación directa de diol y ácido carbónico y la etoxilación de ácido carbónico, dándosele preferencia casi siempre a la esterificación de diol y ácido. Pues este procedimiento puede llevarse a cabo sin mayor esfuerzo en aparatos químicos convencionales y produce productos químicamente uniformes. Frente a esto, la etoxilación requiere medios técnicos complicados y costosos. El óxido etilénico es una sustancia química muy reactiva. Puede polimerizar a modo de explosión y forma con aire mezclas explosivas, en muy amplias zonas de mezclas. El óxido etilénico irrita los ojos y las vías respiratorias, conlleva corrosiones, daños del hígado y de los riñones y es cancerígeno. Su manejo requiere, por ello, medidas de seguridad complicadas. Además, hay que tener en cuenta una limpieza estricta de los dispositivos de almacenamiento y aparatos de reacción, para excluir la formación de impurezas indeseadas mediante reacciones secundarias del óxido etilénico con sustancias extrañas. Finalmente, la reacción con óxido etilénico no es muy selectiva, ya que ésta lleva a mezclas de compuestos de distintas longitudes de cadenas.

60 (0006) La esterificación directa de alcoholes con ácidos carboxílicos pertenece a las operaciones básicas de la química orgánica. Para aumentar la velocidad de reacción, se lleva a cabo la transformación normalmente en presencia de catalizadores. El empleo de uno de los reactantes que en exceso y/ó la separación del agua que se forma en el transcurso de la reacción, aseguran que el equilibrio respecto a la ley de la acción de masas se desplace hacia el lado del producto de reacción, es decir, del éster, o sea que se consiguen altos beneficios.

(0007) Indicaciones generales para la producción de ésteres de alcoholes polivalentes, entre ellos también ésteres de etiloglicoles y ácidos grasos, y respecto a las propiedades de los representantes seleccionados de estas clases

de compuestos se encuentran en Goldsmith, Polyhydric Alcohol Esters of Fatty Acids, Chem. Rev. 33, 257 ff. (1943). Por ejemplo, la producción de éster de dietilglicol, del trietilglicol y de polietilglicol se lleva a cabo en tiempos de reacción de 2,5 hasta 8 horas a temperaturas de 130 a 230°C. Para la eliminación del agua de reacción se emplea dióxido de carbono. Como catalizadores indicados para la esterificación de alcoholes polivalentes se nombran
5 ácidos orgánicos, sales ácidas, ácidos sulfónicos orgánicos, cloruro de acetilo, metales u óxidos de metal anfóteros. La eliminación del agua de reacción se lleva a cabo con la ayuda de un agente arrastrador, como por ejemplo, tolueno o xileno o mediante la introducción de gases inertes como dióxido de carbono o nitrógeno.

(0008) Sobre la producción y las propiedades de éster de grasas ácidas de los polietilglicoles trata Johnson (Edit.), en Fatty Acids in Industry (1989) Kap. 9, "Polyoxyethylene Esters of Fatty Acid" y ofrece una serie de indicaciones preparatorias. Concentraciones de diéster más altas se consiguen mediante el aumento de la proporción molar de ácidos carboxílicos respecto a glicol. Medidas adecuadas para eliminar el agua de reacción son la destilación azeotrópica en presencia de un disolvente no mezclado con agua, el calentamiento bajo la introducción de un gas inerte o la ejecución de la reacción bajo vacío en presencia de un agente secante. Si se prescinde de la adición de
10 catalizadores, son necesarios tiempos de reacción más largos y temperaturas de reacción más altas. Ambas condiciones de reacción pueden ser corregidas mediante el empleo de catalizadores. Junto a ácidos sulfúricos, los catalizadores preferidos son los ácidos orgánicos como p-ácido sulfónico de tolueno, así como intercambiador de catones del tipo de poliestírol. También se describe el uso de polvo de metal, como zinc o hierro. Según la enseñanza de US 2,628,249 se pueden corregir problemas de color con la catálisis con ácido sulfúrico o ácido sulfónico, cuando se trabaja en presencia de carbón activo.

(0009) También se emplean como otros catalizadores que contienen metal, alcoholatos de titanio, de zirconio o de estaño, carboxilatos de titanio, de zirconio o de estaño, o quelados de titanio, de zirconio o de estaño para la producción de polioléster, por ejemplo, según US 5,324,853 A1. Semejantes catalizadores de metal se pueden
25 considerar como catalizadores de altas temperaturas, habida cuenta que alcanzan su actividad plena durante temperaturas altas de esterificación, en general, por encima de 180°C. A menudo, no se añaden al principio de la reacción de esterificación, sino después de que la mezcla de reacción ya se calentara, y en parte ha reaccionado perdiendo agua. A pesar de las temperaturas de reacción más altas y tiempos de reacción más largos requeridos en comparación con la catálisis de ácido sulfúrico clásica, en la catálisis con semejantes compuestos que contienen
30 metal se consigue éster en bruto con un índice de color comparativamente menor. Catalizadores de esterificación comunes son, por ejemplo, tetra(isopropilo)ortotitanato, tetra(butilo)ortotitanato, tetra(butilo)zirconato o estaño(II)-2-etilohexanoato.

(0010) En la reacción de esterificación catalítica de polioles con ácidos carboxílicos, referidos a componentes presentes en la trama inferior, dentro de un comparativamente corto tiempo se consiguió una conversión alta, sin embargo, para la conversión restante de los poliolésteres deseados hay que contar con una duración de reacción comparativamente larga. Efectivamente, se obtiene un polioléster con un contenido de resto aceptable de productos parcialmente esterificados, expresado mediante el índice de hidroxilo en mg KOH/g (según DIN 53240) ó mediante el contenido calculado por vía cromatográfica en fase gaseosa de productos parcialmente esterificados, pero
40 tiempos de reacción largos son económicamente inconvenientes, habida cuenta que limitan el rendimiento de instalaciones de producción técnicas. Para acelerar la conversión restante, en US 5,324,853 A1 se propone una mezcla intensiva de la carga de reacción. Después de la reacción de esterificación finalizada se debe asegurar una separación suficiente del catalizador de metal, ya que trazas de metal en los poliolésteres limpios pueden perjudicar a su empleo como ablandadores o lubricantes, por ejemplo, influyendo en la conductibilidad eléctrica o la estabilidad frente a oxígeno atmosférico. Según el método de trabajo de US 5,324,853 A1 se mezcla la mezcla de esterificación
45 en bruto con un disolvente de soda acuoso y dado el caso con carbono activo. Mediante este método de trabajo, los compuestos de metal se hidrolizan a sustancia sólida indisoluble y pueden ser separados por filtración antes de la siguiente elaboración de los compuestos de éster. Según US 4,304,925 A1 el producto esterificado en bruto se mezcla con agua primero antes de la adición de alcalina y se trata con calor. A través de esto, los componentes de
50 metal hidrolizados se transforman a precipitados que se pueden filtrar bien.

(0011) En EP 0 356 255 A2 se trata la esterificación de glicerina propoxilada y C₁₀-C₂₄-ácidos grasos saturados o no saturados en presencia de catalizadores de estaño y de titanato. El éster en bruto se trata con sosa cáustica y luego se filtra en presencia de un agente auxiliar para filtración.

(0012) En US 4,526,725 A1 se manifiestan catalizadores de alquilotitanato quelados y su utilización como catalizador de esterificación. El éster en bruto se somete a una destilación en vapor de agua para la eliminación de restos de alcohol.

(0013) El estado de la técnica para la producción de polioléster bajo catálisis de metal requiere una disposición de reactor especial, para completar la reacción de esterificación en un tiempo económicamente adecuado, ó un tratamiento adicional con agua en el calor, para eliminar dentro de lo posible completamente el catalizador que contiene metal después de finalizar la reacción de esterificación bajo la formación de productos de hidrólisis que se pueden separar bien mediante filtración.

(0014) Existía por eso el objetivo de mejorar el procedimiento conocido y optimizar mediante adaptación y sencillez de los pasos parciales que se suceden del proceso en conjunto y simplificar la obtención de polioléster de alta calidad, de manera que el polioléster se pueda aplicar de múltiples formas posibles.

(0015) La invención consiste por ello en un procedimiento para la producción de polioléster mediante la conversión de polioles con ácido de monocarboxílico alifático lineal o ramificado con de 3 a 20 átomos de carbono, se caracteriza por que una mezcla de los compuestos originales reacciona en presencia de un ácido de Lewis que contiene al menos un elemento de los grupos 4 a 14 del sistema periódico de los elementos como catalizador bajo la
5 eliminación del agua que se forma, y la conversión de los compuestos originales tiene lugar en presencia de un adsorbente y entonces se ejecuta un tratamiento de vapor de agua para la eliminación de los ácidos restantes y el agua.

(0016) La reacción entre los componentes originales poliol y los ácidos monocarboxílicos alifáticos se aplica en
10 dependencia de los materiales de empleo en el ámbito de aprox. 120 a 180°C, y puede finalizarse de otro modo diferente.

(0017) Según una ejecución del procedimiento conforme a la invención, primeramente partiendo de una temperatura ambiente se calienta a una temperatura de hasta máximo 280°C, preferiblemente hasta 250°C y con una
15 temperatura mantenida constante se baja la presión partiendo de una presión normal gradualmente, para facilitar la eliminación del agua de reacción. La selección del grado de presión, si en una, dos o más fases, así como la presión ajustable a cada fase varía en un amplio ámbito y las condiciones respectivas se adaptan. Por ejemplo, en una primera fase, la presión puede bajarse partiendo de una presión normal primero hasta 600 hPa y a continuación la reacción se finaliza con una presión de 300hPa. Con estas indicaciones de presión se trata de valores de
20 orientación, que se mantienen convenientemente.

(0018) Junto a la variación de la presión, también la temperatura puede ser variada partiendo de temperatura ambiente durante la reacción de esterificación a una, dos o más fases, de manera que con una presión ajustada
25 constante se aumente la temperatura de fase en fase, normalmente hasta una temperatura máxima de 280°C. Pero se ha demostrado como conveniente, calentar a una temperatura máxima de 280°C subiendo de fase en fase y también bajar la presión de fase en fase. Por ejemplo, la reacción de esterificación se puede ejecutar partiendo de temperatura ambiente en una primera fase a una temperatura de hasta 190°C. Igualmente, se emplea una presión disminuida hasta 600 hPa, para acelerar la expulsión de agua de reacción. Después de conseguir la fase de temperatura de 190°C se baja de nuevo la presión hasta 300 hPa y la reacción de esterificación se finaliza a una
30 temperatura de hasta 250°C. Con estas indicaciones de temperatura y presión se trata de valores de orientación, que se mantienen convenientemente. Las condiciones de temperatura y presión a ser ajustadas en las respectivas fases, el número de las fases así como los índices de aumento de la temperatura y los de disminución de presión por unidad de tiempo pueden variar en un ámbito amplio y ser adaptadas correspondientemente a las propiedades físicas de los compuestos originales y de los productos de reacción, ajustándose las condiciones de temperatura y
35 presión de la primera fase partiendo de una presión normal y una temperatura ambiente. Se ha demostrado como especialmente conveniente, aumentar la temperatura en dos fases y disminuir la presión en dos fases.

(0019) La frontera inferior de la presión ajustable depende de las propiedades físicas, como el punto de ebullición y la presión del vapor, de los componentes originales, así como de los productos de reacción y se fija también
40 mediante el equipo de las instalaciones. Partiendo de la presión normal se puede trabajar dentro de estos valores límites de fase en fase gradualmente con presiones que disminuyen. El límite de temperatura superior, normalmente 280°C se debe mantener, para evitar la formación de productos de descomposición, que entre otras cosas actúan perjudicando el color. El límite inferior de las fases de temperatura se determina mediante la velocidad de reacción, que tiene que ser lo suficientemente alta, para finalizar la reacción de esterificación dentro de un tiempo razonable.
45 Dentro de estos valores límites puede trabajarse con temperaturas que aumentan de fase en fase gradualmente.

(0020) Las respectivas condiciones de reacción, como temperatura, tiempo de reacción, presión ajustable o catalizador a ser empleado deben ser ajustadas a la medida del respectivo polioléster, para impedir la formación de
50 componentes cromóforos a una velocidad de reacción suficiente y para evitar dentro de lo posible las reacciones de degradación del polioléster. Especialmente con polioléster a base de éterdioles, como por ejemplo, trietilglicol o tetraetilglicol, puede darse una degradación fuerte de la estructura del éter, cuando las condiciones de reacción, como la temperatura, el tiempo de reacción y el tipo y cantidad de catalizador, no se ajustan adecuadamente al polioléster respectivo.

(0021) La esterificación puede llevarse a cabo con cantidades estequiométricas de poliol y ácido monocarboxílico alifático. Preferentemente se hace reaccionar el poliol con ácido monocarboxílico en exceso, que en general, es el
55 componente ligero en ebullición y que con el tratamiento posterior del éster en bruto se puede separar destilativamente de modo sencillo. El ácido monocarboxílico alifático se emplea en un exceso molar de 10 hasta 50%, preferiblemente en un exceso molar de 20 a 40% por mol del grupo de hidroxilo del poliol a ser esterificado.

(0022) El agua de reacción que se forma se separa por destilación a lo largo de la reacción de esterificación junto con el ácido monocarboxílico en exceso del recipiente de reacción y se conduce en un separador de fases
60 conectado, en el que el ácido monocarboxílico y el agua se separan según sus propiedades de solubilidad. Dado el caso, el ácido monocarboxílico empleado con agua bajo las condiciones de reacción forma también un azeotropo y elimina como agente arrastrador el agua de reacción. De la producción de agua se puede seguir la evolución de la reacción. El agua separada se elimina del proceso mientras el ácido monocarboxílico refluye del separador de fases de nuevo en el recipiente de reacción. No queda excluida la adición de otro disolvente orgánico, como hexano, 1-
65 hexeno, ciclohexano, tolueno, xileno ó mezcla de xileno isomérico, que se hace cargo de la tarea del formador de

azeotropo, sin embargo se limita a escasos casos excepcionales. El formador de azeotropo se puede añadir ya al principio de la reacción de esterificación o después de conseguir altas temperaturas. Cuando se produce la cantidad de agua teóricamente esperada o el número de hidroxilos, por ejemplo según DIN 53240, cae bajo un valor fijado, se finaliza la reacción enfriando la carga de reacción.

5 (0023) Como catalizadores para la esterificación del poliol con el ácido monocarboxílico se usa ácido de Lewis que contiene al menos un elemento de los grupos 4 al 14 del sistema periódico de los elementos y que pueden ser empleados en forma líquida o sólida. Bajo el concepto de ácido de Lewis en el sentido de la invención se entiende la definición general convencional para semejantes elementos o compuestos, que presentan unos huecos de
10 electrones, que por ejemplo se detallan en Römpp's Chemie-Lexikon, Edición 8, Franck'sche Verlagshandlung 1983, tomo 3, H-L. Como ácido de Lewis especialmente adecuados, que pueden ser empleados como catalizadores en la reacción de esterificación, están titanio, circonio, hierro, zinc, boro, aluminio o estaño, que se usan como elementos en forma finamente distribuida o preferentemente en forma de compuestos. Compuestos adecuados son por ejemplo, estaño(II)-óxido, estaño(IV)-óxido, estaño-carboxilatos, como estaño(II)-2-etilohexanoato, estaño(II)-oxalato, estaño(II)-acetato ó estaño(IV)-acetato, estaño(IV)-acetato, estaño(IV)-alcoholato, como
15 tetra(metilo)estannato, tetra(etilo)estannato, tetra(propilo)estannato, tetra(isopropilo)estannato ó tetra(isobutilo)estannato, o compuestos organoestánicos, como butilo-estaño-maleato o dibutilo-estaño-dilaurato. Compuestos de titanio adecuados son alcoholatos, como tetra(metilo)ortotitanato, tetra(etilo)ortotitanato, tetra(propilo)ortotitanato, tetra(iso-propilo)ortotitanato, tetra(butilo)ortotitanato, tetra(iso-butilo)ortotitanato, tetra(pentilo)ortotitanat o tetra(2-etilohexilo)ortotitanat; acilatos, como hidroxititanoacetato, hidroxytitanobutirato o hidroxititanopentanoato o quelados, como tetraetilglicoltitanato o tetrapropilenglicoltitanato. También los compuestos de circonio respectivos pueden ser empleados con éxito, como tetra(metilo)ortocirconato, tetra(etilo)ortocirconato, tetra(propilo)ortocirconato, tetra(iso-propilo)ortocirconato, tetra(butilo)ortocirconato, tetra(iso-butilo)ortocirconato, tetra(pentilo)ortocirconato ó tetra(2-elilo-hexilo)ortocirconato. También son adecuados ácido
20 bórico así como éster de ácido bórico, como ácido bórico tri-metilo-éster, ácido bórico tri-etilo-éster, ácido bórico tri-propilo-éster, ácido bórico tri-isopropilo-éster, ácido bórico tri-butilo-éster o ácido bórico tri-iso-butilo-éster.

(0024) También son adecuados óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, carboxilatos de aluminio, como acetato de aluminio o estearato de aluminio, o alcoholatos de aluminio como tri-butilato de aluminio, aluminio-tri-sec.-butilato, aluminio-tri-terc.-butilato o aluminio-tri-isopropilato.
30

(0025) También pueden ser empleados como catalizadores óxido de zinc, sulfato de zinc y carboxilatos de zinc como acetato de zinc dihidrato o estearato de zinc y hierro(II)acetato o hierro(III)hidroxido-óxido.

35 (0026) El catalizador puede ser añadido a la mezcla de reacción ya al principio o después teniendo en cuenta las medidas de seguridad con una temperatura aumentada, cuando por ejemplo, cuando la separación del agua de reacción ha comenzado.

(0027) La cantidad del catalizador de esterificación empleado comprende 1×10^{-5} hasta 20 mol%, preferentemente 0,01 hasta 5 mol-%, especialmente 0,01 hasta 2 mol%, referido al compuesto original empleado en exceso, adecuadamente referido al poliol. Con cantidades de catalizador mayores hay que contar con reacciones de fisión del polioléster.
40

(0028) Especialmente, en la producción de polioléster a base de éterdiolos, como por ejemplo trietilenoglicol o tetraetilenoglicol, en el empleo de altas concentraciones de catalizador al final de la reacción y en la fase de la conversión de los últimos restos de grupos hidroxilos libres hay que temer una disociación reforzada de la cadena de éter, de manera que en este caso, la temperatura de reacción o la presión aplicada deben ser ajustadas. Cuanto más alta es la concentración de catalizador seleccionada, hay que seleccionar en general la temperatura de reacción o la presión aplicada más baja y se debe trabajar según un perfil de temperatura y presión optimizado. En
45 concentraciones de catalizador demasiado bajas, la velocidad de esterificación es tan mínima, que no se observa una conversión aceptable en un tiempo de reacción razonable.
50

(0029) La adición del catalizador de esterificación puede llevarse a cabo en forma líquida o sólida. Catalizadores sólidos, como por ejemplo, estaño(II)óxido, zincóxido o hierro(III)hidróxido-óxido se separan por filtración después de la reacción de esterificación finalizada, antes de que se someta el polioléster al siguiente tratamiento. Si se añaden los catalizadores de esterificación como compuestos líquidos, por ejemplo, tetra(iso-propilo)ortotitanato o tetra(butilo)ortotitanato, que después de la reacción de esterificación finalizada están presentes en la mezcla de reacción aún disueltos, así estos compuestos a lo largo del procedimiento de acabado en el tratamiento de vapor de agua se convierten en precipitados insolubles que se pueden filtrar bien por separación.
55
60

(0030) En el procedimiento conforme a la invención, la esterificación se ejecuta en presencia de un adsorbente. Se usa para ello materiales porosos, fijos, de grandes superficies, que se emplean convencionalmente en la práctica química tanto en el laboratorio como también en instalaciones técnicas. Ejemplos para semejantes materiales son ácidos de poli-silicio como silicagel (sílice-xerogel), gel de silicio, kieselguhr, óxido de aluminio ricos en superficies e hidratos de óxido de aluminio, materiales minerales, como arcilla o carbonatos, o carbón activo. Especialmente, ha sido probada la eficacia del carbón activo. En general, el adsorbente está suspendido de forma fina en la solución de reacción, que se mueve mediante una intensiva agitación o mediante la introducción un gas inerte. A través de lo cual se logra un contacto íntimo entre la fase líquida y el adsorbente. La cantidad del adsorbente puede ser ajustada
65

de forma libre y así correspondiendo a los requisitos individuales. Referido a 100 partes en peso del inicio de reacción líquido resulta eficaz emplear 0,1 hasta 5, preferentemente 0,1 hasta 1,5 partes en peso del adsorbente. A causa de los criterios de calidad descritos al inicio para polioléster son características del proceso muy esenciales, los pasos del proceso de la fase de esterificación bajo la eliminación del agua de reacción y el tratamiento del éster en bruto, pues la adaptación de estos pasos de proceso influye en gran parte en las propiedades sensoriales y ópticas del producto final. Especialmente, en un proceso optimizado, se elaboran los poliolésteres a base de éterdiones, por ejemplo, tri-etilo-glicol o tetra-etilo-glicol, con una pureza alta así como con escaso índice de teñido y con alta estabilidad de teñido. La estructura de las sustancias originales, de los alcoholes polivalentes y de los ácidos de monocarboxílicos alifáticos es, en cambio, decisiva para las propiedades mecánicas y térmicas de las masas de plástico ablandadas con el polioléster e influye en la estabilidad de hidrólisis y oxidación de lubricantes.

(0031) La mezcla de reacción que surge después de la finalización de la transformación contiene junto al polioléster como producto de reacción deseado, dado el caso sustancias no transformadas, especialmente ácidos monocarboxílicos alifáticos excedentes, siempre que según la ejecución preferente del procedimiento conforme a la invención se trabaje con un excedente de ácidos monocarboxílicos. Normalmente se destilan primero compuestos originales presentes no transformados y excedentes, adecuadamente bajo una presión reducida.

(0032) A continuación, se somete el éster en bruto a un tratamiento con vapor de agua, que por ejemplo se puede llevar a cabo de forma sencilla mediante la introducción de vapor de agua en el producto en bruto. Una ventaja del tratamiento de vapor de agua es que en su transcurso se destruye el catalizador aún presente y se transforma en productos de hidrólisis separables por filtración. Habida cuenta que la reacción de esterificación se lleva a cabo en presencia de un adsorbente, el adsorbente ya presente facilita la precipitación de los productos secuenciales del catalizador. La presencia de un adsorbente durante el tratamiento de vapor de agua se manifiesta igualmente ventajoso en el color y en la estabilidad de color del polioléster. Pero también es posible, tras la reacción de esterificación finalizada y la separación de compuestos originales excedentes, es decir, antes de ejecutar la destilación de vapor de agua, separar el adsorbente mediante filtración.

(0033) El tratamiento de vapor de agua, en general, se lleva a cabo con una presión normal, aunque el empleo de una presión levemente baja hasta 400 hPa no se excluye. El tratamiento de vapor de agua se lleva a cabo en general con temperaturas de 100 hasta 250°C, preferiblemente de 150 a 220°C y especialmente de 170 a 200°C y depende de las propiedades físicas de los poliolésteres a ser producidos.

(0034) En el paso del proceso del tratamiento de vapor de agua se ha demostrado que es adecuado, durante el periodo de calentamiento hasta conseguir la temperatura de trabajo proceder de forma lo más cuidadosa posible, para calentar el éster en bruto a la temperatura necesaria para el tratamiento de vapor de agua.

(0035) La duración del tratamiento de vapor de agua se puede determinar mediante pruebas de rutina y en general se ejecuta en un periodo de tiempo que va desde 0,5 hasta 5 horas. Un tratamiento de vapor de agua demasiado largo lleva al aumento indeseable del índice de color del polioléster y por ello debe ser evitado. También se observa una reacción de degradación aumentada del polioléster a compuestos de reacción ácida, cuyo contenido se muestra en un aumento del índice de neutralización o de acidez, por ejemplo determinada según DIN EN ISO 3682/ASTM D 1613. En una duración de tratamiento demasiado corta, la eliminación del ácido restante y del agua no se efectúa de modo suficientemente eficaz y el polioléster deseado presenta aún un índice de acidez indeseado demasiado alto y un contenido en agua demasiado alto. Además, en una duración del tratamiento demasiado corta sólo se observa un mínimo efecto beneficioso en el índice de color del polioléster.

(0036) También las condiciones del tratamiento de vapor de agua, como temperatura, duración y presión empleada deben ajustarse de forma conveniente sobre el correspondiente polioléster, para conseguir un resultado óptimo en relación con el índice de color del polioléster y para minimizar los contenidos restantes de compuestos originales, agua y restos de catalizador y a la vez impedir reacciones de degradación. Especialmente, en el uso de cantidades altas de catalizador y en la producción de poliolésteres a base de éterdiones, como por ejemplo, tri-etileno-glicol o tetra-etileno-glicol, las condiciones en el tratamiento de vapor de agua debe adaptarse exactamente al polioléster correspondiente, para impedir la degradación indeseada de la cadena de éter.

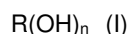
(0037) Dado el caso, se procede tras el tratamiento de vapor de agua a la adición de un material sólido, que reacciona básicamente, por ejemplo, dióxido de silicio básico, óxido de aluminio básico o carbonato sódico, bicarbonato sódico, carbonato de calcio, hidróxido sódico en forma sólida, así como minerales que reaccionan básicamente, para continuar reduciendo el índice de neutralización del polioléster.

(0038) Al tratamiento de vapor de agua se une el secado del polioléster, por ejemplo, mediante la conducción de un gas inerte a través del producto a temperatura alta, dado el caso después de la filtración del adsorbente, de los materiales sólidos, que reaccionan básicamente y otras sustancias sólidas que surgen. A temperaturas aumentadas puede aplicarse una presión negativa al mismo tiempo y dado el caso conducir un gas inerte a través del producto. También sin el empleo de un gas inerte se puede trabajar sólo a temperaturas aumentadas o sólo a una presión mínima. Las condiciones de secado correspondientes, como temperatura, presión y duración pueden hallarse mediante sencillas pruebas previas. En general, se trabaja con temperaturas en el ámbito de 80 hasta 250°C, preferentemente de 100 hasta 180°C y a presiones de 0,2 hasta 500 hPa, preferiblemente de 1 hasta 200 hPa y especialmente de 1 hasta 20 hPa. Entonces se filtra el éster en bruto, en caso de que no se haya hecho ya, para

liberarlo de las sustancias sólidas, las sustancias sólidas que reaccionan básicamente, los productos de hidrólisis del catalizador y el adsorbente añadido en la fase de esterificación. La filtración se lleva a cabo en aparatos de filtración convencionales a temperatura normal o a temperaturas de hasta 120°C. La filtración puede ser ayudada por medios auxiliares de la filtración como celulosa, gel de sílice, kieselgur, harina de madera. Su empleo se limita sin embargo a casos excepcionales.

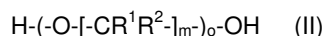
(0039) Tras la finalización de la filtración se obtienen poliolésteres de color claro, se ajustan al resto de las especificaciones, como el contenido de agua, contenido restante de ácido, contenido restante de componentes de catalizador y contenido restante de monoéster.

(0040) Los alcoholes o polioles polivalentes empleados en el procedimiento conforme a la invención como sustancias originales se ajustan a la fórmula general (I)



en la que R significa un resto de hidrógeno carburado alifático o cicloalifático con 2 hasta 20, preferiblemente 2 hasta 10 átomos de carbono y n significa un número entero desde 2 hasta 8, preferiblemente 2, 3, 4, 5 o 6.

(0041) Como polioles se adecuan igualmente compuestos de la fórmula general (II)



en la cual R¹ y R² significan hidrógeno independientes uno del otro, un resto de alquilo con de 1 a 5 átomos de carbono, preferiblemente metilo, etilo o propilo, o un resto de hidroxialquilo con 1 a 5 átomos de carbono, preferiblemente resto de hidroximetilo, m significa un número entero de 1 hasta 10, preferiblemente de 1 a 8 y particularmente 1, 2, 3 ó 4, o significa un número entero de 2 a 15, preferiblemente 2 a 8, particularmente 2, 3, 4 ó 5. Como polioles, que pueden ser convertidos, según el procedimiento conforme a la invención, en poliolésteres de color claro, se adecuan por ejemplo 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 2,2-dimetilobutano, trimetiloetano, di-trimetilopropano, trimetilobutano, 2,2,4-trimetilopentano-1,3-diol, 1,2-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, pentaeritrita ó di-pentaeritrita, ó 3(4),8(9)-di-hidroximetilotriciclo [5.2.1.0^{2,6}]decano.

(0042) Se pueden considerar como otros polioles etilglicol y 1,2-propilenglicol y sus oligómeros, particularmente los éterdioles di-, tri- y tetra- etilenglicoles o dipropilenglicol, tripropilenglicol o tetrapropilenglicol. Etilenglicoles y propilenglicoles son sustancias químicas producidas industrialmente. las sustancias básicas para su producción son etileno-óxido y propileno-óxido, de los que se obtiene mediante el calentamiento con agua bajo presión 1,2-etilenglicol y 1,2-propilenglicol. Dietilenglicol se obtiene mediante la etoxilación del etilenglicol. Trietilenglicol resulta, como tetraetilenglicol, como subproducto en la hidrólisis de etileno-óxido para la producción de etilenglicol. Ambos compuestos pueden ser sintetizados también mediante la conversión de etilenglicol con etileno-óxido. Dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol y más altos productos de propoxilación son accesibles de varias adiciones de propileno-óxido al 1,2-propilenglicol.

(0043) Para la obtención de poliolésteres de color claro según el proceso conforme a la invención se aplica en la molécula ácido monocarboxílico linear o ramificado, alifático con de 3 a 20 átomos de carbono. Aunque en muchos casos se da preferencia a los ácidos saturados, pueden usarse, dependiendo del ámbito de empleo correspondiente de los ablandadores o lubricantes, también ácidos carbónicos no saturados como componentes de reacción para la síntesis de éster. Ejemplos de ácidos monocarboxílicos como elementos constituyentes de los poliolésteres son ácido propanoico, n-ácido butírico, ácido isobutírico, n-ácido valérico, 2-metilo-ácido butírico, 3-metilo-ácido butírico, 2-metilo-ácido valérico, n-ácido caproico, 2-etilo ácido butírico, n-ácido de heptano, 2-metilo-ácido caproico, ciclohexano-ácido carboxílico, 2-etilo-ácido caproico, n-ácido nonano, n-metilo-ácido octano, ácido isononánico, 3,5,5-trimetilo-ácido caproico, 2-propilo-ácido de heptano, 2-metilo-ácido undecano, iso-undecano-ácido carboxílico, tri-ciclo-decano-ácido carboxílico e iso-tri-decano-ácido carboxílico. Se han demostrado como especialmente adecuado el nuevo procedimiento para la producción de poliolésteres los mono-etileno-glicol ó los etileno-glicoles oligoméricos, así como 1,2-propileno-glicol ó propileno-glicol oligomérico con C⁴- hasta C¹³- ó C⁵- hasta C¹⁰-ácido monocarboxílico, así como para la producción de poliolésteres a base de 1,3-butano-diol, neo-pentilo-glicol, 2,2,4-trimetilo-pentano-1,3-diol, tri-metilol-propano, di-tri-metilol-propano, pentaeritrita ó 3(4),8(9)-di-hidroxi-metilotriciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano.

(0044) Los poliolésteres del etileno-glicol así como sus oligómeros se adecuan perfectamente como ablandadores para todas las sustancias corrientes macropolímeras termoplásticas. Especialmente, han demostrando ser adecuadas como adición al poli-vinilo butírico, que se usa mezclado con glicol-éster como capa intermedia para la producción de vidrio compuesto o vidrio de varias capas. También pueden usarse como coalescencia o medio auxiliar de formación de película en dispersiones acuosas de plásticos, que se usan como medios de recubrimiento. Según el procedimiento de producción conforme a la invención se pueden producir de modo sencillo poliolésteres con propiedades de color sobresalientes, que también se adecuan a otras exigencias de calidad, como olor escaso o un índice mínimo de ácido. El procedimiento conforme a la invención es especialmente apropiado para la producción de tri-etileno-glicol-di-2-etileno-hexanoato (4G8 Ester).

(0045) El procedimiento conforme a la invención puede ser ejecutada de forma continua o intermitente en los aparatos de reacción típicos de la técnica química. Se ha demostrado que son adecuados recipientes de removida o tubos de reacción, siendo preferida la ejecución de reacción intermitente.

- 5 (0046) En los siguientes ejemplos se describe detalladamente el procedimiento según la invención, sin embargo no se limita a la forma de ejecución descrita.

Ejemplos de ejecución

- 10 Ejemplo 1:

Producción de tri-etileno-glicol-di-2-etileno-hexanoato (3G8 Ester)

- 15 (0047) La esterificación de tri-etileno-glicol con 2-etilo-ácido caproico se ejecutó en un matraz de cuatro cuellos de 2 l. calentable, que estaba equipado con agitador, termómetro interior y un separador de agua.

(0048) En el matraz se pusieron tri-etileno-glicol y 2-etilo-ácido caproico de 20 % de moles en exceso, en referencia al grupo de hidroxilos a ser esterificado, y 1,8 % de mol de tetra(isopropilo)orto-titanato, en referencia al tri-etileno-glicol. Bajo agitación y aplicación de una presión negativa hasta 600 hPa se calentó la carga a 190°C y se eliminó el agua de reacción que se formó por el separador de agua. En este y los siguientes ejemplos se elige la aparición del primer agua de reacción como punto de inicio para determinar el tiempo de reacción. Después de un tiempo de reacción de 2 horas en esta fase se bajó la presión a 400 hPa y la temperatura se aumentó a 220°C. El transcurso de reacción se siguió mediante el peso continuo del agua de reacción salida por el separador de agua, así como mediante la toma de muestras y examen de las pruebas de cromatografía en fase gaseosa. Con un contenido (% en peso) cromatográfico en fase gaseosa de tri-etileno-glicol-di-2-etilo-hexanotato de al menos 97%, así como con un índice de hidroxilo restante de como máximo 5,0 mg KOH/g (según DIN 53240), la reacción finalizó mediante un enfriamiento de la carga. La duración de la esterificación duró 6 horas.

- 30 Ejemplo 2:

Producción de tri-etileno-glicol-di-2etileno-hexanoato (3G8 Ester), adición de carbón activo durante la esterificación

- 35 (0049) El ejemplo 2 se realizó de igual modo que el ejemplo 1, con la única excepción de que al principio de la reacción de esterificación se añadió 0,3% en peso de carbón activo, en referencia a la carga de reacción total. Después de obtener las cifras de referencias citadas según el ejemplo 1, que caracterizan el grado de esterificación, se finalizó la reacción. La duración de la esterificación duró 6 horas.

- Ejemplo 3:

- 40 Producción de tri-etileno-glicol-di-2-etileno-hexanoato (3G8 Ester), adición de carbón activo durante la esterificación

(0050) En un matraz de cuatro cuellos de 2 l. calentable, equipado con agitador, termómetro interior y un separador de agua se pusieron tri-etileno-glicol y 2-etilo-ácido caproico de 30 % de moles en exceso, en referencia al grupo de hidroxilos a ser esterificado, y 0,018 % de mol de tetra(isopropilo)orto-titanato, en referencia al tri-etileno-glicol y mezclado con 1% en peso de carbón activo, referido a la carga de reacción total. Bajo la agitación y aplicación de una presión negativa hasta 600 hPa se calentó la carga a 220°C y se eliminó el agua de reacción que se formó por el separador de agua. Después de un tiempo de reacción de 1 hora en esta fase se bajó la presión a 400 hPa y la temperatura se dejó en 220°C. Después de otras 3 horas de tiempo de reacción se redujo la presión a 300hPa. El transcurso de la reacción se siguió mediante el peso continuo del agua de reacción salida por el separador de agua, así como mediante la toma de muestras y examen de las pruebas de cromatografía en fase gaseosa. Con un contenido (% en peso) cromatográfico en fase gaseosa de tri-etileno-glicol-di-2-etilo-hexanotato de al menos 97%, así como con un índice de hidroxilo restante de como máximo 5,0 mg KOH/g (según DIN 53240), la reacción finalizó mediante un enfriamiento de la carga. La duración de la esterificación duró 8 horas.

- 55 Ejemplo 4:

Producción de tri-etileno-glicol-di-2-etileno-hexanoato (3G8 Ester), adición de carbón activo durante la esterificación; catálisis de estaño

- 60 (0051) En un matraz de cuatro cuellos de 2 l. calentable,, equipado con agitador, termómetro interior y un separador de agua se pusieron tri-etileno-glicol y 2-etilo-ácido caproico de 30 % de moles en exceso, en referencia al grupo de hidroxilos a ser esterificado, y 0,36 % de mol de estaño(II)-2.etilo-hexanoato, en referencia al tri-etileno-glicol y mezclado con 0,3% en peso de carbón activo, referido a la carga de reacción total. Bajo la agitación y aplicación de una presión negativa hasta 600 hPa se calentó la carga a 200°C y se eliminó el agua de reacción que se formó por el separador de agua. Después de un tiempo de reacción de 2 horas en esta fase se bajó la presión a 400 hPa y la temperatura se dejó en 220°C. Después de otras 4 horas de tiempo de reacción se redujo la presión a 300hPa. El transcurso de la reacción se siguió mediante el peso continuo del agua de reacción salida por el separador de agua, así como mediante la toma de muestras y examen de las pruebas de cromatografía en fase gaseosa. Con un

ES 2 500 650 T3

contenido (% en peso) cromatográfico en fase gaseosa de tri-etileno-glicol-di-2-etilo-hexanoato de al menos 97%, así como con un índice de hidroxilo restante de como máximo 5,0 mg KOH/g (según DIN 53240), la reacción finalizó mediante un enfriamiento de la carga. La duración de la esterificación duró 6 horas.

5 Ejemplo 5:

Producción de tri-etileno-glicol-di-2-etileno-hexanoato (3G8 Ester), adición de carbón activo durante la esterificación; catálisis de estaño

10 (0052) En un matraz de cuatro cuellos de 2 l. calentable,, equipado con agitador, termómetro interior y un separador de agua se pusieron tri-etileno-glicol y 2-etilo-ácido caproico de 30 % de moles en exceso, en referencia al grupo de hidroxilos a ser esterificado, y 0,36 % de mol de zinc(II)acetato-di-hidrato, en referencia al tri-etileno-glicol y mezclado con 1,0% en peso de carbón activo, referido a la carga de reacción total. Bajo la agitación y aplicación de una presión negativa hasta 600 hPa se calentó la carga a 200°C y se eliminó el agua de reacción que se formó por el separador de agua. Después de un tiempo de reacción de 2 horas en esta fase se bajó la presión a 400 hPa y la temperatura se dejó en 220°C. El transcurso de la reacción se siguió mediante el peso continuo del agua de reacción salida por el separador de agua, así como mediante la toma de muestras y examen de las pruebas de cromatografía en fase gaseosa. La duración de la esterificación duró 7 horas.

20 (0053) Preparación de las cargas de reacción según los ejemplos 1 a 5 con de la destilativa separación de 2-etilo-ácido caproico, destilación de vapor de agua, secado y consiguiente filtración.

A) Separación destilativa de 2-etilo-ácido caproico en exceso hasta un contenido de ácido restante en el éster en bruto de < 1 mg KOH/g (DIN EN ISO 3682/ASTM D 1613).

25

Ester en bruto según ejemplo	Temperatura de destilación (°)	Presión de destilación (hPa)
1	180	2
2	180	2
3	180	Empezando a 300 hPa y reduciendo la presión a 2 hPa durante 2 horas
4	200	Empezando a 300 hPa y reduciendo la presión a 2 hPa durante 2 horas
5	200	2

B) Destilación de vapor de agua (Duración cada uno 1 hora)

Ester en bruto según ejemplo	Temperatura de fondo (°)	Presión de destilación (hPa)
1	180	Presión normal
2	180	Presión normal
3	180	Presión normal
4	200	Presión normal
5	180	Presión normal/Duración 1,5 hora

30 C) Secado (Duración cada uno 0,5 horas)

Ester en bruto según ejemplo	Temperatura de fondo (°)	Presión (hPa)
1	140	2
2	140	2
3	140	10
4	160	10/Duración: 1,5 horas
5	160	10/Duración: 1,5 horas

D) Después de la filtración de las sustancias sólidas separadas y del carbón activo añadido a temperatura normal y temperatura ambiente se obtuvo como residuo un polioléster de color claro con los siguientes índices de referencia:

35 Análisis cromatográfico en fase gaseosa (% en peso):

	Ejemplo 1 %	Ejemplo 2 %	Ejemplo 3 %	Ejemplo 4 %	Ejemplo 5 %
Tri-etileno-glicol-di-2-etilo-hexanoato	97,4	97,6	98,2	98,2	95,5
Tri-etileno-glicol-mono-2-etilo-hexanoato	0,9	0,8	0,4	0,8	2,0
Di-etileno-glicol-di-2-etilo-hexanoato	0,4	0,5	0,4	0,3	0,6
Resto	1,3	1,1	1,0	0,7	1,9

Índices de referencia:

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Color según Hazen (DIN ISO 6271)	28	23	16	27	89

ES 2 500 650 T3

Indice de neutralización (mg KOH/g. DIN EN ISO 3682/ ASTM D 1613)	0,07	0,09	0,10	0,08	0,29
Contenido en agua (% en peso, DIN 51777 Parte 1)	0,01	0,03	0,02	0,02	0,25
Indice de hidroxilo (mg KOH/g; DIN 53240)	2,3	2,0	1,4	1,3	3,9
Contenido en metal ppm (DIN EN ISO 11885)	<0,08	<0,08	0,27	0,27	7,9

Ejemplo 6:

Producción de neo-pentilo-glicol-di-2-etilo-hexanoato, adición de carbón activo durante la esterificación

5 (0054) En un matraz de cuatro cuellos de 2 l. calentable, equipado con agitador, termómetro interior y un separador de agua se pusieron neo-pentilo-glicol y 2-etilo-ácido caproico de 30 % de moles en exceso, en referencia al grupo de hidroxilos a ser esterificado, y 0,36 % de mol de tetra(isopropilo)orto-titanato, en referencia al neo-pentilo-glicol y mezclado con 1% en peso de carbón activo, referido a la carga de reacción total. Bajo la agitación y aplicación de una presión negativa hasta 600 hPa se calentó la carga a 200°C y se eliminó el agua de reacción que se formó por el separador de agua. Después de un tiempo de reacción de 2 horas en esta fase se bajó la presión a 450 hPa y la temperatura se dejó en 200°C. El transcurso de la reacción se siguió mediante el peso continuo del agua de reacción salida por el separador de agua, así como mediante la toma de muestras y examen de las pruebas de cromatografía en fase gaseosa. Con un contenido (% en peso) cromatográfico en fase gaseosa de neo-pentilo-glicol-di-2-etilo-hexanoato de al menos 97%, así como con un índice de hidroxilo restante de como máximo 5,0 mg KOH/g (según DIN 53240), la reacción finalizó mediante un enfriamiento de la carga. La duración de la esterificación duró 7 horas.

20 (0055) A continuación de esto se separa por destilación el 2-etilo-ácido caproico en exceso a una temperatura de 150°C y a una presión de 5 hPa. Siguió una destilación de vapor de agua a una temperatura de fondo de 200°C por un espacio de tiempo de 1,5 horas y después un secado a una temperatura de 160°C y a una presión de 10 hPa durante un espacio de tiempo de 2 horas. Después de la filtración de las sustancias sólidas separadas y del adsorbente añadido se obtuvo como residuo un polioléster de color claro con los siguientes índices de referencia: Análisis cromatográfico en fase gaseosa (% en peso):

25 (0056)

Neo-pentilo-glicol-di-2-etilo-hexanoato	96,3
Neo-pentilo-glicol-mono-2-etilo-hexanoato	2,5
Resto	1,2

Índices de referencia:

(0057)

Color según Harz (DIN ISO 6271)	32
Indice de neutralización (mg KOH/g. DIN EN ISO 3682/ASTM D 1613)	1,21
Contenido en agua (%en peso, DIN 51777 Parte 1)	0,1
Indice de hidroxilo (mg KOH/g; DIN 53240)	4,5
Contenido en metal ppm (DIN EN ISO 11885)	0,64

30 (0058) Mediante las medidas conforme a la invención, poniendo de acuerdo entre sí la fase de esterificación con la fase de tratamiento, se obtienen poliolésteres con una calidad sobresaliente, que posibilitan su empleo en una multitud de aplicaciones.

35 Ejemplo 7 (Comparación):

Producción de tri-etileno-glicol-di-2-etileno-hexanoato (3G8 Ester), catálisis de estaño

40 (0059) La esterificación de tri-etileno-glicol con 2-etilo-ácido caproico se ejecutó en un matraz de cuatro cuellos de 2 l. calentable, que estaba equipado con agitador, termómetro interior y un separador de agua.

45 (0060) En el matraz se pusieron tri-etileno-glicol y 2-etilo-ácido caproico de 30 % de moles en exceso, en referencia al grupo de hidroxilos a ser esterificado, y 1,8 % de mol de estaño(II)-2-etilo-hexanoato, en referencia al tri-etileno-glicol. Bajo agitación y aplicación de una presión negativa hasta 600 hPa se calentó la carga a 220°C y se eliminó el agua de reacción que se formó por el separador de agua. Después de un tiempo de reacción de 2 horas en esta fase se bajó la presión a 400 hPa. El transcurso de reacción se siguió mediante el peso continuo del agua de reacción salida por el separador de agua, así como mediante la toma de muestras y examen de las pruebas de cromatografía en fase gaseosa. La esterificación se interrumpió después de 5 horas.

50 (0061) En este ejemplo se alcanza el máximo de tri-etileno-glicol-di-2-etilo-hexanoato ya después de 2 horas y la mezcla de reacción en bruto presenta la siguiente composición cromatográfica en fase gaseosa (contada sin 2-etilo-ácido caproico):

Tri-etileno-glicol-di-2-etilo-hexanoato	93,5 % en peso
---	----------------

ES 2 500 650 T3

Tri-etileno-glicol-mono-2-etilo-hexanoato	2,3 % en peso
Di-etileno-glicol-di-2-etilo-hexanoato	0,6 % en peso
Resto	3,6 % en peso

(0062) Después de 5 horas se terminó la reacción. Después de la separación del 2-etilo-ácido caproico en exceso presenta el polioléster en bruto la siguiente composición cromatográfica en fase gaseosa:

Tri-etileno-glicol-di-2-etilo-hexanoato	86,2 % en peso
Tri-etileno-glicol-mono-2-etilo-hexanoato	0,6 % en peso
Di-etileno-glicol-di-2-etilo-hexanoato	3,3 % en peso
Resto	9,9 % en peso

- 5 (0063) Los índices de referencia restantes no fueron determinados.
- 10 (0064) Como muestran los resultados del ejemplo 7, ya después de 2 horas de duración de la esterificación se alcanza el máximo de tri-etileno-glicol-di-2-etilo-ácido caproico. En la fase de conversión restante aparece sobre todo la separación de la cadena de éter bajo el aumento del contenido en di-etileno-glicol-di-2 etilo-hexanoato así como en componentes restantes.
- 15 (0065) Frente al ejemplo 4, este ejemplo de comparación demuestra que en concentraciones de catalizador altas se debe trabajar con un perfil de temperatura y presión óptimas, para obtener polioléster en una calidad satisfactoria.

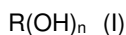
REIVINDICACIONES

- 1ª.- Procedimiento para la producción de poliolésteres mediante la conversión de polioles con ácido de monocarboxílico alifático lineal o ramificado con de 3 a 20 átomos de carbono, se caracteriza por que se hace reaccionar una mezcla de los compuestos originales en presencia de un ácido Lewis que contiene al menos un elemento de los grupos 4 al 14 del sistema periódico de los elementos como catalizador, eliminando el agua que se forma, y la conversión de los compuestos originales se lleva a cabo en la presencia de un adsorbente y a continuación se ejecuta un tratamiento de vapor de agua para la eliminación de los ácidos restantes y del agua.
- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, que se caracteriza por que la mezcla de los compuestos originales se calientan en presencia de un catalizador a una temperatura de hasta como máximo 280°C, preferiblemente hasta 250°C y por que se disminuye la presión de fase en fase, manteniendo constante la temperatura.
- 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, que se caracteriza por que la mezcla de los compuestos originales se calienta en presencia del catalizador a una presión aplicada constante de fase en fase hasta una temperatura máxima de 280°C.
- 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, que se caracteriza por que la mezcla de los compuestos originales se calienta en presencia del catalizador subiendo la temperatura de fase en fase hasta un máximo de 280°C e igualmente se disminuye de fase en fase la presión.
- 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, que se caracteriza por la mezcla de los compuestos originales se hace reaccionar en presencia del catalizador en una primera fase a una temperatura de hasta 190°C y a una presión de hasta 600 hPa, y la reacción se finaliza en una segunda fase mediante el aumento de la temperatura hasta 250°C y a una presión de hasta 300 hPa.
- 6ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1ª a 5ª, que se caracteriza por que el catalizador se emplea en una cantidad de $1,0 \times 10^{-5}$ hasta 20 % en moles, referido al compuesto original empleado en deficiencia.
- 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, que se caracteriza por que el catalizador se emplea en una cantidad de 0,01 hasta 5% en moles, preferiblemente de 0,01 hasta 2 % en moles, referido al compuesto original empleado en deficiencia.
- 8ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones de 1ª a 7ª, que se caracteriza por que se utilizan como catalizador titanio, circonio, hierro, zinc, boro, aluminio ó estaño como elementos ó en forma de sus compuestos.
- 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 8ª, que se caracteriza por que como compuestos de estaño se usan óxido estannoso, oxalato estannoso, carboxilato estannoso, alcoholato estánnico o compuestos organoestánnicos.
- 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 8ª, que se caracteriza por que como compuestos de titanio se usan alcoholatos, acilatos o quelados.
- 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 8ª, que se caracteriza por que como compuestos de boro se usan ácidos bóricos o éster de ácido bórico.
- 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 8ª, que se caracteriza por que como compuestos de aluminio se usan óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, carboxilato de aluminio o alcoholato de aluminio.
- 13ª.- Procedimiento según la reivindicación 8ª, que se caracteriza por que como compuestos de zinc se usan óxido de zinc, sulfato de zinc o carboxilatos de zinc.
- 14ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones de 1ª a 13ª, que se caracteriza por que sobre 100 partes en peso de la carga de reacción se usa de 0,1 hasta 5, preferiblemente 0,1 hasta 1,5 de partes en peso de adsorbente.
- 15ª.- Procedimiento según la reivindicación 14ª, que se caracteriza por que como adsorbente se usan silicagel, gel de sílice, kieselguhr, óxido de aluminio, hidratos de óxido de aluminio, arcilla, carbonatos, o carbón activo.
- 16ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones de 1ª a 15ª, que se caracteriza por que el tratamiento de vapor de agua se ejecuta a una temperatura de 100°C hasta 250°C, preferiblemente desde 150 hasta 220°C y particularmente, desde 170°C hasta 200°C.
- 17ª.- Procedimiento según la reivindicación 16ª, que se caracteriza por que, tras el tratamiento de vapor de agua, se añade una sustancia sólida que tiene una reacción alcalina.
- 18ª.- Procedimiento según la reivindicación 17ª, que se caracteriza por que, como sustancias sólidas que tienen una reacción alcalina, se añaden dióxido de silicio, óxido de aluminio básico, carbonato sódico, bicarbonato sódico, carbonato de calcio, hidróxido sódico ó materiales que reaccionan básicamente.

19^a.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones de 1^a a 18^a, que se caracteriza por que el poliéster se seca después del tratamiento de vapor de agua a temperaturas de 80 hasta 250°C, preferiblemente 100 hasta 180°C y a presiones de 0,2 hasta 500 hPa, preferiblemente 1 hasta 200 hPa, y particularmente desde 1 hasta 20 hPa.

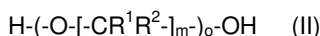
20^a.- Procedimiento según la reivindicación 19^a, que se caracteriza por que el poliéster se seca en presencia de un gas inerte.

21^a.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones de 1^a a 20^a, que se caracteriza por que se usan como polioles, compuestos de la fórmula general (I)



en la que R significa un resto de hidrógeno carburado alifático o cicloalifático con 2 hasta 20, preferiblemente 2 hasta 10 átomos de carbono y n significa un número entero desde 2 hasta 8, preferiblemente 2, 3, 4, 5 o 6.

22^a.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones de 1^a a 20^a, que se caracteriza por que se usan como polioles compuestos de la fórmula general (II)



en la cual R¹ y R² significan un hidrógeno independientes el uno del otro, un resto de alquilo con de 1 a 5 átomos de carbono, preferiblemente metilo, etilo o propilo, o un resto de hidroxialquilo con 1 a 5 átomos de carbono, preferiblemente resto de hidroximetilo, m significa un número entero de 1 hasta 10, preferiblemente de 1 a 8 y particularmente 1, 2, 3 ó 4, o significa un número entero de 2 a 15, preferiblemente 2 a 8 y particularmente 2, 3, 4 ó 5.

23^a.- Procedimiento según la reivindicación 21^a, que se caracteriza por que como polioles se usan 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 2,2-dimetilolbutano, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, 2,2,4-trimetilopentano-1,3-diol, 1,2-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, pentaeritrita, etilenoglicol ó 3(4),8(9)-di-hidroximetilotríciclo [5.2.1.0^{2,6}]decano.

24^a.- Procedimiento según la reivindicación 22^a, que se caracteriza por que como polioles se usan di-trimetilolpropano, di-pentaeritrita, dietilenoglicol, trietilenoglicol, tetraetilenoglicol, dipropilenoglicol, tripropilenoglicol o tetrapropilenoglicol.

25^a.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones de 1^a a 24^a, que se caracteriza por que como ácidos monocarboxílicos alifáticos se convierten ácido propánico, n-ácido butírico, ácido isobutírico, n-ácido valérico, 2-metilo-ácido butírico, 3-metilo-ácido butírico, 2-metilo-ácido valérico, n-ácido caproico, 2-etilo ácido butírico, n-ácido de heptano, 2-metilo-ácido caproico, 2-etilo-ácido caproico, n-ácido nonano, 2-metilo-ácido octano, ácido isononánico, 3,5,5-trimetilo-ácido caproico ó 2-propilo-ácido de heptano.

26^a.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones de 1^a a 25^a para la preparación de trietilenoglicol-di-2-etilohexanoato, tetraetilenoglicol-di-n-heptanoato, trietilenoglicol-di-2-etilobutirato, trietilenoglicol-di-n-heptanoato o tetraetilenoglicol-di-2-etilohexanoato.