

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 831**

51 Int. Cl.:

**C07C 67/08** (2006.01)

**C07C 67/60** (2006.01)

**C07C 69/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.09.2010 E 10009852 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.08.2016 EP 2308822**

54 Título: **Método para la aclaración del color de poliésteres**

30 Prioridad:

**08.10.2009 DE 102009048773**

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

**22.02.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FREY, GUIDO, D., DR.;  
KREICKMANN, THORSTEN, DR.;  
WEBER, TONIA, DR. y  
STRUTZ, HEINZ, DR.**

74 Agente/Representante:

**COBO DE LA TORRE, María Victoria**

ES 2 602 831 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

Método para la aclaración del color de poliolésteres

5 (0001) La invención hace referencia a un método para la aclaración del color de poliolésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos lineales o ramificados con 3 hasta 20 átomos de carbono mediante el tratamiento de los poliolésteres con compuestos de peróxidos.

10 (0002) Los ésteres de alcoholes polivalentes, también denominados poliolésteres, tienen un extenso y variado uso en la técnica, como por ejemplo los ablandadores o los lubricantes. Mediante la selección de productos originales adecuados pueden ajustarse de forma adecuada las propiedades de las sustancias físicas, 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 descomposición oxidativa. También para poder solucionar problemas concretos de uso técnico, los poliolésteres pueden ser adecuadamente adaptados. Se encuentran estudios detallados sobre el empleo de poliolésteres, por ejemplo, en la Enciclopedia Ullmann's de Química Industrial, 5ª Edición, 1985, de la Sociedad de Edición VCH, Volumen A1, páginas 305-319; 1990, Volumen A15, páginas 438-440 ó en Kirk Othmer, Enciclopedia de Tecnología Química, 3ª Edición, John Wiley & Sons, 1978, Vol. 1, páginas 778-787; 1981, Volumen 14, páginas 496-498.

20 (0003) El uso de los poliolésteres como lubricantes posee un gran significado técnico y se emplean especialmente para tales ámbitos de uso, en los cuales los lubricantes a base de aceites minerales sólo cumplen con los requisitos de forma incompleta. Los poliolésteres se usan especialmente como aceites de motores de turbinas y aceites de instrumentos. Los poliolésteres para el uso como lubricantes se basan a menudo en 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, trimetilopropano, pentaeritritol, 2,2,4-trimetilopentano-1,3-diol, glicerina ó 3(4),8(9)-di-hidroximetilotriciclo [5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decano, también designado como TCD-alcohol DM, como componentes de alcohol.

30 (0004) También los poliolésteres se usan en un amplio ámbito como ablandadores. Los ablandadores tienen su uso de modo amplio en plásticos, medios de revestimientos, masas de obturaciones, artículos de caucho y 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 aumentan y su dureza se reduce.

35 (0005) Para ofrecer a los ablandadores otros ámbitos de aplicaciones más amplios, tienen que cumplir una 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. Una clase especial de poliolésteres (en abreviatura se designan G-Ésteres) contiene como componentes de alcohol dióles, ó bien, éterdióles, como por ejemplo, etilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, tetraetilenoglicol, 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 amplios ámbitos 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/o 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.

65 (0007) Indicaciones generales para la producción de ésteres de alcoholes polivalentes, entre ellos también ésteres de etilenoglicoles 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 dietilenoglicol, del trietilenoglicol y de polietilenoglicol 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 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 polietilenoglicoles 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 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 poliestirol. 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) Un método de trabajo, en el que se producen el éster de dietilenoglicol, el éster de trietilenoglicol y el ácido caprílico sin adición de catalizadores, es conocido del documento US 2,469,446. La temperatura de esterificación está en el ámbito de 270 hasta 275°C y el agua de reacción se expulsa mediante una corriente de dióxido de carbono.

(0010) En la reacción, en la que se prescinde de la adición de un catalizador, se trabaja en general con un exceso molar en los respectivos ácidos carbónicos, que a causa de su acidez también actúa como catalizador.

(0011) Para la separación del agua de reacción que se forma en la formación de éster a partir del poliolo y del ácido carbónico, son conocidos distintos métodos. Por ejemplo, el agua de reacción que se forma se separa por destilación junto con el ácido carbónico en exceso del recipiente de reacción y se conduce a un separador de fases conectado, en el cual se separan los ácidos carbónicos y el agua, cada uno según sus propiedades de solubilidad. Dado el caso, el ácido carbónico empleado con el agua bajo condiciones de reacción forma también un azeotrópico y puede eliminar el agua de reacción como agente arrastrador. También tiene uso la destilación azeotrópica en presencia de un disolvente de adición no mezclable con agua, el calentamiento de la mezcla de reacción mediante la introducción de un gas inerte, la transformación de las sustancias originales poliolo y ácidos carbónicos bajo vacío en presencia de un agente secante. Especialmente, la eliminación de agua mediante la destilación azeotrópica ha demostrado ser beneficiosa para el ajuste del equilibrio en la producción de poliésteres. Según el método de trabajo conocido del documento DE 199 40 991 A1 el disolvente no mezclable con agua, que actúa como agente arrastrador y que ha presentado un punto de ebullición de menos que 112° C, se añade a la carga de reacción primeramente al alcanzar una temperatura de al menos 140° C.

(0012) En el proceso técnico, la mezcla separada de agua y ácido carbónico en un separador de fases se separan en la fase orgánica y la fase acuosa, la fase acuosa se desecha y los ácidos de carbono se devuelven de nuevo a la reacción de esterificación. Para el procesado del éster en bruto, por ejemplo, el documento US 5,324,853 A1 propone eliminar los ácidos carbónicos en exceso mediante la introducción de nitrógeno o vapor de agua, añadir un adsorbente, neutralizar los ácidos orgánicos restantes con un compuesto básico y separar por filtración las sustancias sólidas que surgen. Las cantidades restantes de ácidos presentes en la materia filtrada son eliminadas mediante la introducción de vapor de agua o nitrógeno al mismo tiempo que se aplica una presión negativa y son devueltas de nuevo a la reacción de esterificación. Con el tratamiento al vacío, las sustancias sólidas que surgen se eliminan en una filtración fina posterior. El adsorbente añadido, por ejemplo, carbón activo, tiene, entre otros, la función de mejorar el color de los poliésteres.

(0013) Según el método de trabajo conocido del documento US 2,469,466 A1 el éster en bruto, que surge después de la separación del agua de reacción y de las sustancias originales en exceso, no transformadas, por ejemplo, ácidos carbónicos, se tratan primeramente con un reactivo alcalino, por ejemplo, con una solución de carbonato sódico acuoso o una solución de hidróxido sódico, para eliminar los últimos restos de componentes ácidos. Después del lavado con agua, el tratamiento con arcilla descoloridora y carbón activo puede emplearse el vacío a altas temperaturas para la eliminación de las últimas trazas de sustancias que dan olor. Dado el caso, debe repetirse varias veces el tratamiento con agentes descolorantes y carbón activo, para producir los poliésteres con propiedades de color satisfactorias. Medidas para la mejora del color de ésteres en bruto, como la oxidación, por ejemplo, con peróxido de hidrógeno u ozono, así como la absorción de carbón activo son conocidas en el estado general de la técnica, por ejemplo, de H. Suter, anhídrido ftálico y su uso, Editorial de Dr. Dietrich Steinkopf, Darmstadt 1972. Para la mejora del color de los compuestos de ésteres a base de poliols, el documento WO 94/18153 A1 expone un tratamiento posterior con una solución de peróxido de hidrógeno acuosa. La actuación del ozono para la aclaración del color se trata, por ejemplo, en el documento DE 27 29 627 A1.

(0014) El documento DD 57 596 A manifiesta un método para la limpieza de ésteres de ácidos de di-carbono aromáticos, en los que el producto de éster en bruto se trata manteniendo la temperatura de esterificación primeramente con álcali y después de la separación del alcohol en exceso se mezcla a presión negativa con una solución de peróxido de hidrógeno acuosa. A continuación se produce un tratamiento de vapor de agua a presión reducida.

(0015) A causa de los criterios de calidad descritos inicialmente para el polioléster, los pasos del método en la fase de esterificación, eliminando el agua de reacción y procesando el éster en bruto, son características del proceso fundamentales, habida cuenta que la adaptación de estos pasos del método influye de forma fundamental en las propiedades propias sensoriales y ópticas del producto final. Especialmente, se establecen altos requisitos en las propiedades de color de los poliolésteres, como un índice de color reducido y una alta estabilidad de color. La estructura de las sustancias originales, de los alcoholes polivalentes y de los ácidos, al contrario determinante para las propiedades mecánicas y térmicas de las masas de plástico ablandadas con los poliolésteres e influye en la estabilidad de la hidrólisis y de la oxidación de los lubricantes.

(0016) El tratamiento con un absorbente, por ejemplo, carbón activo, ácidos de poli-silicio ricos en superficie, como silicagel (sílice-xerogel), gel de silicio, kieselguhr, óxido de aluminio ricos en superficie e hidratos de óxido de aluminio, materiales minerales, como arcilla o carbonatos, durante el procesamiento del polioléster en bruto para la mejora del color es un método habitual que requiere, sin embargo, adicionales pasos de filtración, que en un método ejecutado técnicamente supone un coste notable. Igualmente, queda adherido producto valioso en el dispositivo de filtrado y en el absorbente, de manera que en un paso de filtración adicional se pierde producto valioso.

(0017) También el tratamiento con peróxido de hidrógeno para la mejora del color puede demostrar ser problemático, habida cuenta que puede llegarse a la formación de peróxidos orgánicos durante el tratamiento del polioléster. Las trazas de peróxidos reducen la calidad del éster y las propiedades técnicas de uso de los productos de plástico ablandados, así como de los lubricantes producidos a base de poliolésteres. También las trazas de peróxidos perjudican el comportamiento de almacenamiento del polioléster y durante el almacenamiento se observa un aumento del número de peróxidos, a pesar de la exclusión de agentes de oxidación, como el aire. Para reducir el número de peróxidos, el estado de la técnica propone un tratamiento adicional con un agente reductor. Este método puede que reduzca el número de peróxidos, sin embargo, dicho método supone un paso de trabajo adicional, en el que se tiene que proporcionar el agente reductor y después de su uso debe ser separado de nuevo.

(0018) Ahora se ha descubierto que en el tratamiento del polioléster en bruto con compuestos de peróxidos se pueden conseguir productos de color claro sin el empleo de absorbentes, cuando se lleva a cabo un tratamiento con compuestos de peróxidos y directamente a continuación, sin otros pasos intermedios, se lleva a cabo un tratamiento con vapor de agua, y finalmente se seca el polioléster, y las condiciones durante el tratamiento, como la temperatura a ser empleada, la duración o la presión a ser ejercida se pueden adaptar a los respectivos poliolésteres.

(0019) Sorprendentemente, en este método de trabajo se consigue un polioléster de color claro, que presenta un número de peróxidos extremadamente reducido, que incluso durante un periodo de almacenamiento largo se mantiene estable y no aumenta.

(0020) La invención consiste por ello en un método para la aclaración del color de poliolésteres de la fórmula general



en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> suponen independientemente entre sí hidrógeno, un resto de alquilo con 1 hasta 5 átomos de carbono, preferiblemente metilo, etilo o propilo, o un resto de alquilo de hidroxilo con 1 hasta 5 átomos de carbono, preferiblemente del resto de metilo de hidroxilo, m un número entero de 1 hasta 10, preferiblemente 1 hasta 8 y especialmente 1, 2, 3 ó 4, o un número entero de 2 hasta 15, preferiblemente 2 hasta 8 y especialmente 2, 3, 4 ó 5, mediante la transformación de polioles con ácidos monocarboxílicos alifáticos lineales o ramificados con 3 hasta 20 átomos de carbono en exceso y el procesamiento siguiente de la mezcla de reacción sin el uso de absorbentes. El método se caracteriza porque, después de la separación de los compuestos originales no transformados, el producto de transformación se trata con compuestos de peróxido, seleccionados de peróxidos de hidrógeno, perborato de metal de álcali, perborato de metal alcalinotérreo, percarbonato de metal de álcali, percarbonato de metal alcalinotérreo y fosfatos de peroxo de metal de álcali o fosfatos de peroxo de metal alcalinotérreo, con un contenido activo de 0,03 hasta 0,3% en peso, respecto a la mezcla total, directamente a continuación, sin otros pasos intermedios, se lleva a cabo un tratamiento de vapor de agua a una temperatura de 170° hasta 220°C y durante un periodo de 0,5 hasta 5 horas y el polioléster que queda atrás se seca, con la condición de que el ácido monocarboxílico alifático presenta un punto de ebullición más bajo que el poliolé empleado.

(0021) El nuevo método de trabajo se caracteriza por una gran fiabilidad, no sólo en el funcionamiento en el laboratorio o en los ensayos, sino sobre todo en instalaciones técnicas. El mismo es sencillo de llevar a cabo, también de forma continuada, y proporciona un polioéster con un elevado grado de pureza. El tratamiento del éster en bruto con compuestos de peróxidos con un tratamiento de vapor de agua directo a continuación y un consiguiente secado lleva a propiedades de color sobresalientes y a una estabilidad del color extraordinaria de los poliolésteres, que además sólo presentan un número mínimo de peróxidos. También, el número de peróxidos se mantiene estable durante un largo tiempo de almacenamiento en un nivel bajo.

(0022) Para el tratamiento de los ésteres puros que surgen después de la separación de los compuestos originales que no hayan reaccionado, como compuestos de peróxidos son adecuados el peróxido de hidrógeno, perborato de metal de álcali, perborato de metal alcalinotérreo, percarbonato de metal de álcali, percarbonato de metal alcalinotérreo o fosfatos de peroxo de metal de álcali o fosfatos de peroxo de metal alcalinotérreo.

(0023) Especialmente son adecuadas las soluciones de peróxidos de hidrógeno acuosas, que se pueden separar por destilación de modo sencillo. El empleo de los compuestos de metal de álcali o compuestos de metal alcalinotérreos con peróxidos salinos, tanto en forma sólida como en forma acuosa, no está excluido, pero está limitado a pocos casos excepcionales, habida cuenta que los mismos y sus productos de reacción están presentes como sustancias sólidas o en el proceso del procesamiento del éster puro se depositan y tienen que ser separados mediante una fase de filtración adicional.

(0024) Especialmente adecuado es el peróxido de hidrógeno en forma de una solución acuosa con un contenido de peróxido de hidrógeno de más del 10% en peso, preferiblemente de 30 hasta 50% en peso. Las soluciones de peróxido de hidrógeno con un contenido activo menor no son recomendables debido a la carga de una cantidad demasiado elevada de agua, que a continuación debe ser retirada de nuevo. En concentraciones de peróxidos de hidrógeno demasiado elevadas hay que tener en cuenta en la manipulación medidas de seguridad complicadas y costosas.

(0025) Se añade al éster en bruto a ser tratado el compuesto de peróxido en tal cantidad que su contenido activo ascienda en la mezcla total a 0,03 hasta 0,3% en peso, preferiblemente de 0,08 hasta 0,3% en peso. En concentraciones activas demasiado pequeñas, la fuerza de descoloración no es suficiente para conseguir un polioléster de color claro con suficiente calidad. En concentraciones activas demasiado elevadas hay que contar con reacciones de degradación incontroladas de los compuestos de éster.

(0026) En el tratamiento con compuestos de peróxidos se produce en general a una temperatura elevada, preferiblemente, a temperaturas de 70 hasta 160°C, preferiblemente 100 hasta 120°C, no excluyéndose tampoco temperaturas bajas, por ejemplo, temperaturas de ambiente o inferiores. La duración del tratamiento puede seleccionarse de un amplio margen. No debería ser demasiado corta pero tampoco demasiado larga, y puede determinarse mediante sencillos ensayos previos. En general, la duración del tratamiento asciende a 0,5 hasta 4 horas. En duraciones de tratamiento más cortas no se observa ninguna influencia positiva en el índice de color, en tiempos de tratamiento demasiado largos, a causa del agua presente y del agente de oxidación hay que temer una reforzada disociación del éster y una degradación incontrolada de la estructura del polioléster. Igualmente, en tiempos de tratamiento demasiado largos se ocupa innecesariamente volumen del reactor.

(0027) Las respectivas condiciones del tratamiento con el compuesto de peróxido deben ser adaptadas a los respectivos poliolésteres, por un lado, para conseguir una descoloración óptima, pero por otro lado, para evitar, en la medida de lo posible, reacciones de degradación del polioléster. Especialmente en poliolésteres a base de éterdioles, como por ejemplo, trietilenoglicol o tetraetilenoglicol, puede producirse una degradación reforzada de la estructura del éster, cuando las condiciones del tratamiento con el compuesto de peróxido, como temperatura, duración de efecto y concentración, no se ajustan adecuadamente al respectivo polioléster.

(0028) Después del tratamiento de oxidación, el éster en bruto se somete, sin pasos intermedios adicionales, a un tratamiento con vapor de agua directamente a continuación, que se puede llevar a cabo, por ejemplo, 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, los compuestos de peróxidos en exceso se destruyen y los restos de los componentes originales se eliminan con vapor de agua. También se expulsan mayores cantidades de agua que hay aun presentes mediante el tratamiento de vapor de agua. Al mismo tiempo, se mejora mediante esta medida el índice de color y la estabilidad de color del éster en bruto.

(0029) El tratamiento de vapor de agua se lleva a cabo en general a presión normal, aunque el empleo de una ligera presión negativa no está excluida, de modo adecuado, hasta 400 hPa. El tratamiento de vapor de agua se lleva a cabo a temperaturas de 170° hasta 220°C, y especialmente de 170 hasta 200°C, y se rigen también según las propiedades físicas del respectivo polioléster a ser producido.

(0030) En la fase del proceso del tratamiento con vapor de agua ha demostrado ser adecuado el proceder de forma lo más cuidadosa posible durante el periodo de calentamiento hasta alcanzar la temperatura de trabajo, para calentar la mezcla del éster en bruto y del componente de peróxido añadido a la temperatura necesaria para el tratamiento de vapor de agua.

(0031) La duración del tratamiento de vapor de agua se puede determinar mediante ensayos de rutina y se ejecuta por un periodo de tiempo de 0,5 hasta 5 horas. Un tratamiento de vapor de agua demasiado largo conduce a un aumento indeseado del índice de color del polioléster, y por ello, debe ser evitado. También se observa una reacción de degradación reforzada del polioléster a compuestos de reacción ácida cuyo contenido se muestra en un aumento del índice de neutralización o del índice de ácido, por ejemplo, determinada según DIN EN ISO 3682/ASTM D 1613. En una duración de tratamiento demasiado corta, la destrucción de los compuestos de peróxido en exceso y de las trazas que se forman de peróxidos orgánicos no es completa y el polioléster deseado presenta aún un índice de peróxido demasiado alto indeseado, expresado en miliequivalente de oxígeno por kilogramo de producto y

determinado según ASTM E 298. También se observa, en una duración de tratamiento demasiado corta, solamente un mínimo efecto ventajoso en el índice de color del polioléster.

5 (0032) Como en el tratamiento con el compuesto de peróxido, en el tratamiento de vapor de agua directamente a continuación, las condiciones, como la temperatura, la presión y la duración se deben ajustar adecuadamente al polioléster respectivo, para conseguir un resultado óptimo en relación con el índice de color del polioléster y para minimizar tanto como sea posible los contenidos restantes de los compuestos originales, del agua, así como de las trazas de peróxido, y al mismo tiempo, suprimir las reacciones de degradación. Especialmente en poliolésteres a base de éterdioles, como por ejemplo, trietilenoglicol o tetraetilenoglicol, las condiciones en el tratamiento de vapor de agua deben ajustarse exactamente al respectivo polioléster, para evitar la degradación indeseada de la cadena de éter.

10 (0033) De modo sorprendente, el destilado de vapor de agua separado del polioléster deseado, que surge después de la condensación del vapor de agua evacuada de la parte de la reacción, presenta un índice de peróxido comparativamente alto. En el funcionamiento técnico, el resultado producido de grandes cantidades de vapor de agua y de destilado con un índice de peróxido alto puede ser problemático desde el punto de vista técnico y de seguridad, habida cuenta que se pueden concentrar en las columnas de destilación y recipientes de destilación peróxidos orgánicos, y dado el caso, peróxidos inorgánicos. Ha demostrado ser adecuado poner en contacto el vapor de agua evacuada y cargada de agua, así como de compuestos originales que no hayan reaccionado, en los cuales también se contienen peróxidos, con metales nobles de los grupos 9 hasta 11 del sistema periódico de los elementos (según la recomendación IUPAC 1985), por ejemplo, con paladio o platino. Con esta medida pueden destruirse los compuestos de peróxidos existentes en el vapor de agua. El hecho de poner en contacto se lleva a cabo en forma de gas a la temperatura del vapor de agua evacuada en presencia de metales nobles, en tanto que por ejemplo, el vapor de agua se conduce a través de un catalizador de metal noble corriente en el comercio dispuesto de forma fija, que puede ser portadora o no portadora. Por ejemplo, en una columna de destilación, que se incorpora en la parte del reactor, pueden instalarse piezas montadas ulteriormente de forma fija, que presentan una estructura a modo de tejido o a modo de poro, por ejemplo, una estructura rectangular, en forma de panel, redonda u otra estructura, sobre las cuales se aplican los metales nobles y a través de cuyos canales se desplaza el vapor de agua conducido a través del éster en bruto y ahora evacuado, en forma de gas y cargado. Si el metal noble se aplica sobre un portador, son adecuados los portadores que se utilizan en la técnica para los catalizadores de metales nobles como dióxido de silicio, óxido de aluminio, carbón activo, dióxido de titanio o dióxido de circonio en sus distintas formas de apariencia.

15 (0034) También disposiciones fijas de metales nobles, por ejemplo, tejidos, redes, mallas, alambres, ovillos u otras esponjas pueden estar previstos en una pieza de columna de destilación, para destruir con el vapor de agua los compuestos de peróxidos expulsados.

20 (0035) También el destilado separado, condensado, fluido, en el que los peróxidos pueden ser concentrados, puede ser tratado con metales nobles de los grupos 9 hasta 11 del sistema periódico de los elementos para la destrucción de los componentes de peróxido aun presentes, por ejemplo, a una temperatura propia con catalizadores de metal noble corrientes en el comercio portadores o no portadores, que se disponen de forma fija o que se emplean en suspensión. También puede ponerse en contacto una disposición fija usual de metales nobles, por ejemplo, un tejido, una malla o alambres, por ejemplo, una red de platino, con el destilado separado, fluido.

25 (0036) Al tratamiento de vapor de agua le sigue el secado del polioléster, por ejemplo, en tanto que se conduce un gas inerte a través del producto a temperatura elevada. A temperatura elevada puede emplearse al mismo tiempo una presión negativa, y dado el caso, puede conducirse un gas inerte a través del producto. También sin que haga efecto un gas inerte, se puede trabajar sólo a temperatura elevada o sólo con una presión mínima. Las condiciones de secado respectivas, como temperatura, presión y duración pueden determinarse mediante sencillos ensayos previos y deben ajustarse al polioléster respectivo. En general, se trabaja a temperaturas en el ámbito 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 especialmente 1 hasta 20 hPa. Después de finalizado el secado se obtiene un polioléster de color claro como residuo, sin que sea necesario una fase de filtración, para obtener un producto conforme a las especificaciones. En pocos casos excepcionales puede ser necesaria una fase de filtración después del tratamiento de vapor de agua o después del secado, cuando por ejemplo, los restos de catalizador sólidos no han sido completamente eliminados después de finalizar la reacción de esterificación y después de la separación de los componentes originales que no hayan reaccionado, y con ello, antes del procesamiento de la mezcla de reacción.

30 (0037) En una configuración especial del método conforme a la invención, el secado del polioléster residual sigue directamente al tratamiento de vapor de agua sin pasos intermedios adicionales.

35 (0038) La reacción de los polioles y los ácidos monocarboxílicos alifáticos puede llevarse a cabo sin el empleo de un catalizador. Esta variante de la transformación tiene la ventaja de que se evita añadir impurezas a la mezcla de reacción, lo cual puede conllevar una indeseada impurificación del polioléster. En efecto, entonces hay que mantener en general altas temperaturas de reacción, porque sólo así se garantiza que la transformación se produzca con suficiente velocidad, es decir, una velocidad razonablemente económica. Hay que tener en cuenta en este contexto que el aumento de la temperatura puede conducir a un daño térmico del polioléster. Por ello, no siempre se puede evitar el uso de un catalizador, el cual facilita la transformación y aumenta la velocidad de

reacción. A menudo, el catalizador puede ser un exceso del ácido monocarboxílico alifático, que al mismo tiempo es el componente de reacción del poliolo, de forma que la reacción se produce sin corriente. Por lo demás, los catalizadores de esterificación usuales son adecuados para la influencia de la velocidad de reacción, como ácido sulfúrico, ácido fórmico, ácido polifosfórico, ácido de metano sulfónico o p-ácido de toluol sulfónico e igualmente combinaciones de este tipo de ácidos. Igualmente se pueden usar catalizadores que contienen metal, como catalizadores que contienen titanio, circonio o estaño, por ejemplo, los correspondientes alcoholatos o carboxilatos. También bajo condiciones de reacción pueden emplearse los componentes sólidos, insolubles en el sistema de reacción, efectivos catalíticamente como sulfatos de hidrógeno alcalinos o sulfatos de hidrógeno alcalinotérreos, por ejemplo, sulfato de hidrógeno de sodio, aunque el empleo de catalizadores sólidos está limitado a pocos casos excepcionales, pues los catalizadores fijos tienen que filtrarse después de la finalización de la esterificación de la mezcla de reacción. Dado el caso, durante el procesamiento del polioléster en bruto es necesaria también una adicional filtración fina para eliminar los últimos restos del catalizador sólido. La cantidad del catalizador empleado puede extenderse en un amplio ámbito. Pueden usarse tanto 0,001% en peso como también 5% en peso de catalizador, referido a la mezcla de reacción. Habida cuenta que grandes cantidades de catalizador apenas ofrecen ventajas, la concentración de catalizador asciende normalmente a 0,001 hasta 1,0, preferiblemente 0,01 hasta 0,5% en peso, respectivamente referidos a la mezcla de reacción. Apropiadamente se decide, dado el caso, mediante ensayos previos para cada caso individual, si se debe trabajar sin catalizador a altas temperaturas o con catalizador a bajas temperaturas.

(0039) En la esterificación se hace reaccionar el poliolo con ácido monocarboxílico en exceso y preferiblemente sin añadir un catalizador, de manera que el ácido monocarboxílico en exceso actúa como catalizador. También, se separa por destilación, de modo sencillo, el ácido monocarboxílico en exceso, que presenta un punto de ebullición más bajo que el poliolo empleado, del éster en bruto y se puede prescindir de un paso de filtración a causa de evitar catalizadores sólidos. Los ácidos monocarboxílicos alifáticos se emplean en un porcentaje de 10 hasta 50% molar, preferiblemente, en un exceso del porcentaje de 20 hasta 40% molar, por cada mol del hidróxilo del poliolo a ser esterificado.

(0040) El agua de reacción que se forma se separa por destilación en el transcurso de la reacción junto con el ácido monocarboxílico en exceso del recipiente de reacción y se conduce en un separador de fases acoplado, en el cual el ácido monocarboxílico y agua se separan según sus propiedades de solubilidad. Dado el caso, el ácido monocarboxílico empleado forma con el agua, bajo condiciones de reacción, también un azeótropo, y puede eliminar el agua de reacción como agente arrastrador. Del producto resultante del agua puede seguirse el transcurso de la reacción. El agua separada se elimina del proceso mientras que el ácido monocarboxílico fluye de nuevo en el recipiente de reacción. No queda excluida la adición de otro agente de disolución orgánico, como hexano, 1-hexeno, ciclohexano, toluol, xileno o mezclas de isómeros de xileno, que se encargan de la función del formador de azeótropo, sin embargo, está limitada a pocos casos excepcionales. El formador de azeótropo puede ser añadido ya al principio de la reacción de esterificación o después de alcanzarse temperaturas más altas. Cuando ha resultado la cantidad de agua que se espera teóricamente o el índice de hidróxilo, determinado, por ejemplo por DIN 53240, se sitúa por debajo de un valor fijado, se termina la reacción, dejándose enfriar la carga de reacción.

(0041) La reacción entre el poliolo y el ácido monocarboxílico alifático comienza independientemente de los materiales de empleo en el ámbito de aprox. 120 hasta 180°C, y puede llevarse a su finalización de un modo diferente.

(0042) Según una configuración del método conforme a la invención, primeramente se calienta, partiendo de la temperatura ambiente a una temperatura de máximo 280°C, preferiblemente hasta 250°C, y a una temperatura que se mantiene constante, se desciende la presión partiendo de la presión normal por etapas, para facilitar la eliminación del agua de reacción. La elección de las etapas de presión, si una etapa, dos etapas o varias etapas, así como la presión a ser ajustada en cada respectiva etapa pueden variar en un amplio ámbito y pueden adaptarse a las respectivas condiciones. Por ejemplo, en una primera etapa, se puede descender la presión partiendo de una presión normal, primeramente hasta 600 hPa y a continuación puede llevarse la reacción a su finalización a una presión de 300 hPa. Estas indicaciones de presión son valores indicativos que se deben mantener adecuadamente.

(0043) Junto a la variación de la presión, igualmente puede variarse también la temperatura, partiendo de una temperatura ambiente, durante la reacción de esterificación, en una etapa, dos etapas o varias etapas, de manera que a una presión ajustada de forma constante, la temperatura puede elevarse de etapa en etapa, normalmente hasta una temperatura máxima de 280°C. Sin embargo, ha demostrado ser apropiado el hecho de calentar a una temperatura que se eleva de etapa en etapa al máximo de 280°C y también descender la presión de etapa en etapa. Por ejemplo, la reacción de esterificación, partiendo de la temperatura ambiente, puede producirse en un primer grado a una temperatura de hasta 190°C. Igualmente, se sitúa una presión reducida hasta 600 hPa para acelerar la evacuación del agua de reacción. Después de alcanzar la etapa de temperatura de 190°C, la presión se desciende de nuevo hasta 300 hPa y la reacción de esterificación se finaliza a una temperatura de hasta 250°C. Estas indicaciones de temperatura y presión son valores indicativos que se deben mantener adecuadamente. Las condiciones de temperatura y presión a ser ajustada en las respectivas etapas, el número de las etapas, así como el índice de elevación de temperatura o el índice de reducción de la presión por unidad de tiempo pueden variar en un amplio ámbito y pueden adaptarse correspondientemente a las propiedades físicas de los compuestos originales y de los productos de reacción, ajustándose las condiciones de temperatura y de presión de la primera etapa,

partiendo de una presión normal y de una temperatura ambiente. Ha demostrado ser especialmente apropiado el hecho de elevar la temperatura en dos etapas y de descender la presión en dos etapas.

(0044) El límite inferior de la presión a ser ajustada depende de las propiedades físicas, como el punto de ebullición y las presiones del vapor de los compuestos originales, así como de los productos de reacción que se forman y se fija también mediante los aparatos de instalaciones. Partiendo de la presión normal se puede trabajar dentro de estos valores límites, por etapas, con presiones que se reducen de etapa a etapa. El límite de temperatura superior, normalmente 280°C, debe mantenerse para evitar la formación de productos de disolución que, entre otros, actúan de forma dañina para el color. El límite inferior de las etapas de temperatura se determina mediante la velocidad de reacción, que debe ser aun lo suficientemente alta como para finalizar la reacción de esterificación en un tiempo razonable. Dentro de estos valores límites puede trabajarse por etapas con temperaturas que se elevan de etapa a etapa.

(0045) La mezcla de reacción que surge tras la finalización de la transformación contiene junto al poliéster, como producto de reacción deseado, dado el caso, sustancias originales que no han reaccionado, especialmente, ácidos monocarboxílicos alifáticos aún en exceso, habida cuenta que según el método conforme a la invención, se trabaja con un exceso de ácido. Para el procesamiento se destila las sustancias originales en exceso y que no han reaccionado, de modo adecuado, ejerciendo una presión reducida. Para eliminar catalizadores ácidos, como ácidos sulfúricos o sulfato de hidrógeno de potasio sólido, en el caso de que se añadan en la etapa de esterificación, así como últimos restos de componentes ácidos, puede preverse también un tratamiento con un reactivo alcalino, por ejemplo, con una solución acuosa de hidróxido de carbonato sódico o de hidróxido de sodio o, en casos excepcionales, una filtración.

(0046) A continuación, el éster en bruto liberado por los componentes originales que no han reaccionado y dado el caso, por el catalizador presente, según la medida conforme a la invención, se procesa incluyendo el tratamiento con compuestos de peróxido, el tratamiento de vapor de agua directamente a continuación y finalmente el secado, y se puede prescindir durante el procesamiento del empleo de los absorbentes usuales, tales como carbón activo, ácidos de polisílice ricos en superficies, como gel de sílice (gel de sílice-xerogel), gel de sílice, kieselguhr, óxido de aluminio ricos en superficies e hidratos de óxido de aluminio, materiales minerales, como arcilla o carbonatos. Sin el empleo de los absorbentes se obtienen poliésteres de color claro con un índice de peróxidos lo suficientemente mínimo que cumplen también con las demás especificaciones, como contenido de agua, contenido de ácido restante y contenido restante de monoéster. El poliéster purificado permanece durante el secado como residuo en el recipiente de reacción con una calidad sobresaliente, y en general, un paso de filtración adicional no es necesario y está limitado sólo a pocos casos excepcionales.

(0047) Los alcoholes o polioles polivalentes empleados como sustancias originales para el método conforme a la invención cumplen con la fórmula general



en el cual R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> en la cual R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> significan un hidrógeno independiente 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.

(0048) Como polioles, que según el método conforme a la invención, pueden ser transformados a poliésteres de color claro, son adecuados, por ejemplo, di-trimetilopropano, di-pentaeritrita.

(0049) Como otros polioles se consideran oligómeros de etilenglicol y 1,2-propilenglicoles, especialmente, los éterdioles di-, tri- y tetra-etilenglicoles o dipropilenglicol, tripropilenglicol o tetrapropilenglicol. Los etilenglicoles y los propilenglicoles son sustancias químicas producidas industrialmente. La sustancia básica de su producción es el óxido etilénico y el óxido de propileno, de los cuales se obtiene 1,2-etilenglicol y 1,2-propilenglicol mediante el calentamiento de agua bajo presión. El dietilenglicol se obtiene mediante la etoxilación del etilenglicol. El trietilenglicol se produce, como el tetraetilenglicol, como producto secundario durante la hidrólisis del óxido etilénico para la producción del etilenglicol. Ambos compuestos pueden ser sintetizados también mediante la transformación del etilenglicol con óxido etilénico. Dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol y productos de propoxilación más altos son accesibles de la adición múltiple de óxido de propileno al 1,2-propilenglicol.

(0050) Para la obtención de poliésteres de color claro, según el proceso conforme a la invención, se emplean ácidos monocarboxílicos alifáticos lineales o ramificados con 3 hasta 20 átomos de carbono en la molécula. Aunque son preferibles en muchos casos los ácidos saturados, también pueden emplearse, dependiendo del respectivo ámbito de empleo de los ablandadores o los agentes lubricantes, ácidos carbónicos no saturados como componentes de la reacción para la síntesis de éster. Ejemplos para ácidos monocarboxílicos como elementos constituyentes de poliésteres son ácido propánico, n-ácido butírico, ácido isobutírico, n-ácido valérico, 2-ácido metilo-butírico, 3-ácido metilo-butírico, 2-ácido metilo-valérico, n-ácido caproico, 2-ácido etilo-butírico, n-ácido de heptano, 2-ácido metilo-caproico, ácido carboxílico ciclo-hexano-, 2-ácido etilo-caproico, n-ácido nonano, n-ácido

metilo-octano, ácido isononánico, 3,5,5-ácido trimetilo-caproico, 2-ácido propilo-heptano, 2-ácido metilo-undecano, ácido iso-undecano-carboxílico, ácido tri-ciclo-decano-carboxílico y ácido iso-tri-decano-carboxílico. Especialmente, ha demostrado ser apropiado el nuevo método para la producción de poliolésteres de los etilenglicoles oligoméricos, así como de los propileno-glicoles con C<sub>4</sub>- hasta C<sub>13</sub>- ó C<sub>5</sub>- hasta C<sub>10</sub>-ácido monocarboxílico, así como para la producción de poliolésteres a base de di-trimetilol-propano.

(0051) Los poliolésteres de los oligómeros del etilenglicol son muy apropiados como ablandadores para todas las sustancias de alto polímero termoplástico de uso corriente. Han demostrado ser apropiados como adición al polivinilo butírico, que se usa mezclado con glicolésteres 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 método de producción conforme a la invención se pueden producir de modo sencillo, sin el empleo de los absorbentes usuales, 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 método conforme a la invención es especialmente apropiado para la producción de trietilenoglicol-di-2-etilohexanoato (3G8 Ester), tetraetilenoglicol-di-n-heptanoato (4G7 Ester), trietilenoglicol-di-2-etilobutirano (3G6 Ester), trietilenoglicol-di-n-heptanoato (3G7 Ester) o tetraetilenoglicol-di-2-etilohexanoato (4G8 Ester).

(0052) El método conforme a la invención puede llevarse a cabo de forma continua o intermitente en el aparato de reacción típico para la técnica química. Han demostrado ser apropiados los depósitos de agitación o los tubos de reacción que están equipados de un dispositivo de calentamiento y de una columna de destilación incorporada.

(0053) En los siguientes ejemplos se describe en detalle el método conforme a la invención, sin embargo, no queda limitado a la forma de ejecución descrita.

#### Ejemplos de ejecución

(0054) Para los ensayos para la aclaración del color se empleó trietilenoglicol-di-2-etilohexanoato en bruto con un índice de color de 131 unidades de Hazen, que se obtuvo mediante la esterificación de trietilenoglicol con una cantidad molar de 2,3 de 2-ácido etilohexano sin catalizador ni adición de agente arrastrador. El contenido (% en peso) determinado cromatográficamente en fase gaseosa de trietilenoglicol-di-2-etilohexanoato ascendió a 97,7%, de trietilenoglicol-mono-2-etilohexanoato 1,2% y el resto al 100% ascendió al 1,1%. El procesamiento de trietilenoglicol-di-2-etilohexanoato en bruto se realizó con respectivamente 300 g de producto en bruto en un matraz de cuatro cuellos de 1 litro calentable, equipado con agitador, termómetro interior y un separador de agua. Tras la adición de la solución acuosa de peróxido de hidrógeno y la agitación, según las condiciones de reacción descritas a continuación, se sustituyó, para la destilación de vapor de agua siguiente, el embudo de goteo por un aparato de destilación con un recipiente de 1 litro y el matraz de cuatro cuellos de 1 litro fue provisto de un tubo inmerso para la conducción del vapor de agua. En la columna de destilación se incorporó una red de platino a través de la cual se condujo el vapor de agua evacuado y cargado con peróxidos.

(0055) Después de llevarse a cabo la destilación de vapor de agua, según las condiciones descritas a continuación, se interrumpió el suministro de vapor de agua y se ejerció una presión negativa para el secado siguiente a través del aparato de destilación. Se obtuvo como residuo un polioléster de color claro, conforme a la especificación sin el empleo de absorbentes.

#### Ejemplo 1:

(0056) El tratamiento del trietilenoglicol-di-2-etilohexanoato en bruto con una solución acuosa de peróxido de hidrógeno se produjo bajo las siguientes condiciones:

Concentración de la solución acuosa H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30% en peso
Cantidades H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , absolutas referidas a la mezcla de reacción total	0,10% en peso
Temperatura de reacción	120°C
Duración de la reacción	1 hora

(0057) La destilación de vapor de agua directamente a continuación se realizó usando una red de platino bajo las siguientes condiciones:

Temperatura de trabajo de la destilación de vapor de agua	180°
Duración del tratamiento	1 hora

(0058) A continuación se ajustaron las siguientes condiciones de secado:

Presión	10 hPa
Temperatura de secado	140°C
Duración del secado	0,5 h

(0059) Después de finalizar el procesamiento, se obtuvo un polioléster de color claro con los siguientes contenidos determinados cromatográficamente en fase gaseosa:

Contenido en trietilenoglicol-di-2-etilohexanoato	97,9% en peso
Contenido en trietilenoglicol-mono-2-etilohexanoato	0,9% en peso
Resto	1,2% en peso

5 y los siguientes índices:

Índice de color según Hazen (DIN ISO 6271)	29
Índice de neutralización (mg KOH/g, DIN EN ISO 3682/ASTM D 1613)	0,05
Contenido en agua (% en peso, DIN 51777 parte 1)	0,05
Contenido en peróxido (mãq O/kg, ASTM E 298)	1,15

(0060) En el destilado de la destilación de vapor de agua se encontró un contenido en peróxido de 3,0 mãq O/kg.

#### 10 Ejemplo 2:

(0061) El ejemplo 2 se llevó a cabo según el ejemplo 1 con la única excepción de que la destilación de vapor de agua se produjo sin el uso de una red de platino. El destilado obtenido presentó un contenido de peróxido de 13 mãq O/kg. Los índices del polioléster purificado se correspondieron con los valores mostrados según el ejemplo 1.

15

#### Ejemplo 3 (ejemplo de comparación):

(0062) Producción de NPG-di-2-etilohexanoato con tratamiento siguiente con peróxido de hidrógeno.

20 (0063) La esterificación del neopentilglicol con 2-ácidos de etilo hexano se llevó a cabo en un matraz de cuatro cuellos de 1 litro calentable, que está equipado con el agitador, el termómetro interior y un separador de agua.

(0064) En el matraz se presentaron 312,75 gramos (3,00 mol) de neopentilglicol y 966,89 gramos (6,70 mol) de 2-ácido etilohexano. Bajo agitación y ejerciendo una presión negativa de 600 hPa se calentó la carga a 200°C y se dejó que reaccionara bajo estas condiciones más de dos horas. A continuación, se redujo la presión poco a poco hasta 500 hPa y se retiró el agua de reacción que se formó en un separador de agua. El transcurso de la reacción se siguió mediante la pesada continua del agua escludada hacia fuera a través del separador de agua, así como mediante el seguimiento del índice de hidroxilos. Después de 8 horas en total de tiempo de reacción se terminó la reacción con un índice de hidroxilo restante de 4,2 mg KOH/g (según DIN 53420).

30

(0065) A continuación se separó por destilación el 2-ácido etilohexano en exceso en un periodo de 2 horas a una temperatura de 190°C y a una presión de 95 hPa y luego durante 30 minutos a una temperatura de 130°C y una presión de 6hPa. Siguió el tratamiento con una solución de peróxido de hidrógeno con un 30% en peso en una cantidad de 0,1% en peso absoluto de peróxido de hidrógeno, referido a la carga de reacción, a una temperatura de 120°C por un periodo de 1 hora.

35

(0066) La siguiente destilación de vapor de agua se llevó a cabo a una presión normal introduciendo vapor de agua a una temperatura de 180°C por un periodo de 1 hora. A continuación se interrumpió la destilación de vapor de agua y se ejerció una presión de 10 hPa para el secado final a través del aparato de destilación. El secado se llevó a cabo por un periodo de 30 minutos a 140°C. Como residuo se obtuvo neopentilglicol-di-2-etilohexanoato de color claro con los siguientes índices.

40

(0067) Contenidos determinados cromatográficamente en fase gaseosa:

Contenido en neopentilglicol-di-2-etilohexanoato	92,7% en peso
Contenido en neopentilglicol-mono-2-etilohexanoato	6,2% en peso
Resto	1,1% en peso

45

#### Índices:

(0068)

Índice de color según Hazen (DIN ISO 6271)	49
Índice de neutralización (mg KOH/g, DIN EN ISO 3682/ASTM D 1613)	0,26
Contenido en agua (% en peso DIN 51777 parte 1)	0,02
Contenido en peróxido (mãq O/kg, ASTM E 298)	1,59

50

#### Ejemplo 4 (Ejemplo de comparación):

(0069) La esterificación del neopentilglicol con 2-ácido etilohexano y la siguiente separación de los 2-ácidos

etilohexano que no reaccionaron y en exceso se llevaron a cabo según el ejemplo 3. Sin el tratamiento con peróxido de nitrógeno se llevó a cabo el siguiente tratamiento de vapor de agua a 180°C por un periodo de 30 minutos y el siguiente secado a 120°C durante 15 minutos. El neopentilglicol-di-2-etilohexanoato producido en el residuo mostró los siguientes índices:

5

(0070) Contenidos determinados cromatográficamente en fase gaseosa:

Contenido en neopentilglicol-di-2-etilohexanoato	92,9% en peso
Contenido en neopentilglicol-mono-2-etilohexanoato	6,2% en peso
Resto	0,9% en peso

**Índices:**

10

Índice de color según Hazen (DIN ISO 6271)	140
Índice de neutralización (mg KOH/g, DIN EN ISO 3682/ASTM D 1613)	0,17
Contenido en agua (% en peso DIN 51777 parte 1)	0,02

(0071) Mediante el método conforme a la invención, tratando la mezcla de esterificación en bruto después de la separación de los compuestos originales que no han reaccionado con peróxido de nitrógeno, y llevando a cabo el tratamiento de vapor de agua a continuación directamente sin pasos intermedios, se pueden conseguir poliolésteres de color claro con una alta estabilidad de color sin el empleo de absorbentes. En otra configuración del método conforme a la invención, el vapor de agua expulsado durante el tratamiento de vapor de agua puede ponerse en contacto con una red de platino. Con esta medida, el contenido en peróxido en el destilado separado puede ser desenriquecido claramente, mediante lo cual se pueden evitar problemas técnicos de seguridad, que habría que dominar en un material producido de cantidades de destilado con un alto contenido en peróxido.

20

## REIVINDICACIONES

1ª.- Método para la aclaración del color de los poliolésteres mediante la transformación de polioles de la fórmula general



en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> suponen independientemente entre sí hidrógeno, un resto de alquilo con 1 hasta 5 átomos de carbono, preferiblemente metilo, etilo o propilo, o un resto de alquilo de hidroxilo con 1 hasta 5 átomos de carbono, preferiblemente del resto de metilo de hidroxilo, m un número entero de 1 hasta 10, preferiblemente 1 hasta 8 y especialmente 1, 2, 3 ó 4, o un número entero de 2 hasta 15, preferiblemente 2 hasta 8 y especialmente 2, 3, 4 ó 5, con ácidos monocarboxílicos alifáticos lineales o ramificados con 3 hasta 20 átomos de carbono en exceso y el procesado siguiente de la mezcla de reacción sin el uso de absorbentes, se caracteriza porque, después de la separación de los compuestos originales no transformados, el producto de transformación se trata con compuestos de peróxido, seleccionados de peróxidos de hidrógeno, perborato de metal de álcali, perborato de metal alcalinotérreo, percarbonato de metal de álcali, percarbonato de metal alcalinotérreo y fosfatos de peroxo de metal de álcali o fosfatos de peroxo de metal alcalinotérreo, con un contenido activo de 0,03 hasta 0,3% en peso, respecto a la mezcla total, directamente a continuación, sin otros pasos intermedios, se lleva a cabo un tratamiento de vapor de agua a una temperatura de 170<sup>o</sup> hasta 220<sup>o</sup>C y durante un periodo de 0,5 hasta 5 horas y el polioléster que queda atrás se seca, con la condición de que el ácido monocarboxílico alifático presenta un punto de ebullición más bajo que el poliolo empleado.

2ª.- Método según la reivindicación 1ª, que se caracteriza por que el contenido activo del compuesto de peróxido asciende a 0,08 hasta 0,3% en peso, referido a la mezcla total.

3ª.- Método según la reivindicación 1ª o 2ª, que se caracteriza por que se usa peróxido de hidrogeno en forma de una solución acuosa con un contenido en peróxido de nitrógeno de más del 10% en peso, preferiblemente del 30 hasta 50% en peso.

4ª.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1ª hasta 3ª, que se caracteriza por que el tratamiento se lleva a cabo con componentes de peróxido a temperaturas de 70 hasta 160<sup>o</sup>C, preferiblemente 100 hasta 120<sup>o</sup>C.

5ª.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1ª hasta 4ª, que se caracteriza por que el tratamiento de vapor de agua se lleva a cabo a una temperatura de 170 hasta 200<sup>o</sup>C.

6ª.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1ª hasta 5ª, que se caracteriza por que el vapor de agua retirado durante el tratamiento de vapor de agua se pone en contacto con metales nobles de los grupos 9 hasta 11 del sistema periódico de los elementos en forma de gas.

7ª.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1ª hasta 5ª, que se caracteriza por que el vapor de agua retirado durante el tratamiento de vapor de agua es primeramente condensado y el destilado líquido condensado se pone en contacto con metales nobles de los grupos 9 hasta 11 del sistema periódico de los elementos.

8ª.- Método según la reivindicación 6ª o 7ª, que se caracteriza por que los metales nobles de los grupos 9 hasta 11 del sistema periódico de los elementos están dispuestos de forma fija.

9ª.- Método según la reivindicación 8ª, que se caracteriza por que los metales nobles de los grupos 9 hasta 11 del sistema periódico de los elementos se aplica sobre un portador.

10ª.- Método según la reivindicación 9ª, que se caracteriza por que como portadores se usan dióxido de silicio, óxido de aluminio, carbón activo, dióxido de titanio o dióxido de circonio.

11ª.- Método según la reivindicación 8ª, que se caracteriza por que los metales nobles de los grupos 9 hasta 11 del sistema periódico de los elementos están dispuestos en forma de tejidos, redes, mallas, alambres, ovillos o esponjas.

12ª.- Método según una o varias de las reivindicaciones 6ª hasta 11ª, que se caracteriza por que como metales nobles de los grupos 9 hasta 11 del sistema periódico de los elementos se usan el paladio o el platino.

13ª.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1ª hasta 12ª, que se caracteriza por que el polioléster se seca a temperaturas de 80 hasta 250<sup>o</sup>C, preferiblemente 100 hasta 180<sup>o</sup>C y a presiones de 0,2 hasta 500 hPa, preferiblemente 1 hasta 200 hPa y especialmente de 1 hasta 20 hPa.

14ª.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1ª hasta 13ª, que se caracteriza por que el polioléster que queda atrás se seca directamente a continuación del tratamiento de vapor de agua sin otros pasos intermedios.

15<sup>a</sup>.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> hasta 14<sup>a</sup>, que se caracteriza por que como poliolos se usan di-trimetilolpropano, di-pentaeritrita, dietilenoglicol, trietilenoglicol, tetraetilenoglicol, dipropilenoglicol, tripropilenoglicol o tetrapropilenoglicol.

5 16<sup>a</sup>.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> hasta 15<sup>a</sup>, que se caracteriza por que como ácidos monocarboxílicos alifáticos se usan ácido propánico, n-ácido butírico, ácido isobutírico, n-ácido valérico, 2- ácido metilo-butírico, 3-ácido metilo-butírico, 2- ácido metilo-valérico, n-ácido caproico, 2-ácido etilo-butírico, n-ácido de heptano, 2-ácido metilo-hexano, 2-ácido etilo-hexano, n-ácido nonano, n-ácido metilo-octano, ácido isononánico, 3,5,5-ácido tri-metilo-hexano o 2-ácido propilo-heptano.

10 17<sup>a</sup>.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> hasta 16<sup>a</sup> para la producción de trietilenoglicol-di-2-etilenoheptanoato, tetraetilenoglicol-di-n-heptanoato, trietilenoglicol-di-2-etilobutirano, trietilenoglicol-di-n-heptanoato o tetraetilenoglicol-di-2-etilohexanoato.