

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 301**

51 Int. Cl.:

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 67/58 (2006.01)

C07C 67/28 (2006.01)

C07C 69/33 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.08.2014 PCT/EP2014/002350**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.03.2015 WO15036090**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.08.2014 E 14758295 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2019 EP 3044200**

54 Título: **Método para el post-tratamiento de poliésteres**

30 Prioridad:

14.09.2013 DE 102013015289

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

08.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KUBITSCHKE, JENS;
KREICKMANN, THORSTEN;
ARNOLD, JÖRG;
KRAMER, MATTHIAS y
STRUTZ, HEINZ**

74 Agente/Representante:

COBO DE LA TORRE, María Victoria

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 765 301 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 el post-tratamiento de poliolésteres

5 (0001) La invención hace referencia a un método para el post-tratamiento de poliolésteres, fabricados mediante la conversión de ácidos monocarbónicos alifáticos lineales o ramificados con 3 hasta 20 átomos de carbono y polioles en presencia de un ácido de Lewis que contiene, al menos, un elemento de los grupos 4 hasta 14 del sistema periódico de los elementos como catalizador y en presencia de un adsorbente, mediante el subsiguiente post-tratamiento de éster en bruto, mediante la adición de agua a una temperatura por debajo del punto de ebullición del agua con la correspondiente presión.

10 (0002) Ésteres de alcoholes polivalentes, también denominados poliolésteres, son empleados en la técnica en gran medida y de múltiples modos como, por ejemplo, como ablandadores o lubricantes. Mediante la selección de productos originales adecuados se pueden ajustar adecuadamente las propiedades físicas del material 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. Los poliolésteres pueden ser adaptados apropiadamente a la solución de problemas concretos de aplicación técnica. Resúmenes detallados sobre el empleo de los poliolésteres se encuentran, por ejemplo, en la Enciclopedia de Ullmann de la Química Industrial, 5ª edición, 1985, editorial VCH, volumen A1, páginas 305-319; 1990, volumen A15, páginas 438-440 ó en Kirk Othmer, Enciclopedia de la Tecnología Química, 3ª edición, John Wiley & Sons, 1978, volumen 1, páginas 778-787; 1981, volumen 14, páginas 496-498.

25 (0003) El uso de los poliolésteres como lubricantes posee un gran significado en la técnica y son empleados, especialmente, para semejantes ámbitos de aplicación, en los cuales los lubricantes a base de aceites minerales sólo cumplen de forma incompleta los requerimientos. Los poliolésteres son utilizados, especialmente, como aceites de motores de turbinas y aceites de instrumentos. Los poliolésteres para aplicaciones de lubricantes se basan, a menudo, en 1,3-propano-diol, 1,3-butano-diol, 1,4-butano-diol, 1,2-hexano-diol, 1,6-hexano-diol, neo-pentilo-glicol, tri-metilol-propano, pentaeritrita, 2,2,4-tri-metilo-pentano-1,3-diol, glicerina ó 3(4),8(9)-di-hidroxi-metilo-tri-ciclo [5.2.1.0^{2.6}]decano, también denominado TCD-alcohol DM, como componente de alcohol.

30 (0004) Como ablandadores se utilizan también los poliolésteres en gran medida. Los ablandadores se emplean de diversas maneras en plásticos, medios de revestimientos, masas de obturación, artículos caucho y de goma. Entran en interacción física con sustancias termoplásticas, de alto polímero, sin reaccionar químicamente, preferiblemente, mediante su capacidad de solubilidad y de hinchamiento. Mediante esto, se forma un sistema homogéneo, cuya zona termoplástica frente a los polímeros originales se desplaza a temperaturas demasiado bajas, entre otros, con el resultado de que sus propiedades mecánicas se optimizan, por ejemplo, aumentan la capacidad de modificación de forma, la elasticidad, la resistencia y se reduce la dureza.

40 (0005) Una clase especial de poliolésteres (se denominan abreviadamente éster G) contiene, como componente de alcohol, dioles o éter-dioles, por ejemplo, etileno-glicol, di-etileno-glicol, tri-etileno-glicol, tetra-etileno-glicol, 1,2-propileno-glicol o propileno-glicoles más elevados. Su producción puede llevarse a cabo de distintas maneras. Junto a la conversión del alcohol y ácido, dado el caso, en presencia de catalizadores ácidos se emplean en la práctica otros procesos para la obtención de ésteres G, entre otros, la reacción del diol con halogenuro de ácido, la transesterificación de un éster de ácido carbónico con un diol y la adición de óxido de etileno en ácidos carboxílicos (etoxilación). En la producción industrial se han impuesto como métodos de producción solamente la conversión directa del diol y del ácido carboxílico y la etoxilación de ácidos carboxílicos, y la esterificación del diol y el ácido suelen tener preferencia, en la mayoría de los casos. Pues este método puede ejecutarse sin mucha complejidad en aparatos químicos convencionales, y ofrece como resultado productos químicos homogéneos. Según esto, la etoxilación requiere medios técnicos complejos y costosos.

50 (0006) La esterificación directa de los alcoholes con ácidos carboxílicos pertenece a las operaciones básicas de la química orgánica. Para aumentar la velocidad de la reacción, se lleva a cabo la conversión, normalmente, en presencia de catalizadores. El empleo de uno de los reactantes en exceso y/o la separación del agua que se forma en el transcurso de la reacción asegura que el equilibrio según la ley de la acción de masas se desplace hacia el lado del producto de reacción, es decir, del éster, es decir, que se consiguen altos rendimientos.

60 (0007) Las indicaciones amplias para la producción de ésteres de alcoholes polivalentes, entre ellos, también los ésteres de etileno-glicoles y ácidos grasos, y a las propiedades de representantes seleccionados de estas clases de compuestos se encuentran en Goldsmith, ésteres de alcohol polihídrico de ácidos grasos, Química, Rev. 33, 257 ff. (1943). Por ejemplo, la producción de ésteres del di-etileno-glicol, del tri-etileno-glicol y de los poli-etileno-glicoles se lleva a cabo en tiempos de reacción de 2,5 hasta 8 horas, a temperaturas de 130° C hasta 230° C. Como catalizadores apropiados para la esterificación de alcoholes polivalentes se mencionan los ácidos inorgánicos, las sales ácidas, los ácidos sulfónicos orgánicos, el cloruro de acetilo, los metales u óxidos de metal anfóteros. La eliminación del agua de reacción se lleva a cabo con ayuda de un agente arrastrador, por ejemplo, toluol o xileno o mediante la introducción de gases inertes, como dióxido de carbono o nitrógeno. Sobre la obtención y las propiedades de ésteres de ácidos grasos de los poli-etileno-glicoles trata Johnson (Edit) en "Ácidos grasos en la Industria" (1989), cap. 9, "Ésteres de poli-oxi-etileno del ácido graso" y ofrece una serie de indicaciones preparativas. Concentraciones más altas de di-éster se consiguen mediante el aumento de la

proporción molar de ácidos carbónicos respecto al glicol. Medidas adecuadas para la eliminación del agua de reacción son la destilación azeotrópica en presencia de un disolvente que no se puede mezclar con agua, el calentamiento con la introducción de un gas inerte o la ejecución de la reacción bajo vacío en presencia de un agente de deshidratación. Si se prescinde de la adición de catalizadores, entonces, son necesarios tiempos de reacción más largos y temperaturas de reacción más elevadas. Ambas condiciones de reacción pueden ser atenuadas mediante el empleo de catalizadores. Junto a ácidos sulfúricos, los catalizadores preferibles son los ácidos orgánicos, como p-ácido-toluol-sulfón, así como intercambiadores de cationes del tipo del poli-estiroil. También se describe el uso de polvos de metal, como estaño o hierro. Según la enseñanza del documento US 2,628,249 se pueden atenuar los problemas de color durante la catálisis con ácido sulfúrico o ácido de sulfón, cuando se trabaja en presencia del carbón activo.

(0008) Como otros catalizadores que contienen metal se emplean también alcoholatos de titanio, de circonio o de estaño, carboxilatos de titanio, de circonio o de estaño ó quelados de titanio, de circonio o de estaño para la producción de poliolésteres, por ejemplo, según el documento US 5,324,853 A1. Semejantes catalizadores de metal pueden considerarse como catalizadores de alta temperatura, pues alcanzan su plena actividad, primero a elevadas temperaturas de esterificación, en general, por encima de 180°C. No se añaden a menudo al inicio de la reacción de esterificación, sino después de que la mezcla de reacción ya haya sido calentada, y haya reaccionado, en parte, bajo deshidratación. A pesar de las necesarias elevadas temperaturas de reacción y largos tiempos de reacción, comparado con la catálisis clásica del ácido sulfúrico, durante la catálisis con semejantes compuestos que contienen metal, se obtiene éster en bruto con un índice de color comparativamente pequeño. Catalizadores de esterificación usuales son, por ejemplo, tetra(isopropilo)orto-titanato, tetra(butilo)orto-titanato, tetra(butilo)circonato ó estaño(II)-2-etilo-hexanoato. Trazas de metal en los poliolésteres purificados pueden perjudicar su empleo como ablandadores o lubricantes, habida cuenta que, por ejemplo, la conductibilidad eléctrica o la estabilidad frente al oxígeno atmosférico son influenciadas. El estado de la técnica propone una serie de medidas para transformar el catalizador de esterificación en productos derivados fácilmente separables.

(0009) Según los modos de trabajo descritos en el documento DE 10 2009 048 775 A1, la esterificación de los polioles con ácidos monocarboxílicos alifáticos se lleva a cabo con un catalizador de ácido de Lewis en presencia de un absorbente. En el proceso del tratamiento del éster en bruto se trata con vapor de agua, en tanto que en su transcurso se destruye el catalizador de ácido de Lewis aún existente. Mediante la filtración junto con el absorbente se pueden eliminar, de modo sencillo, los productos derivados del catalizador. El tratamiento del vapor de agua se ejecuta a temperaturas, en general, de 100°C hasta 250°C y durante un periodo de 0,5 hasta 5 horas. Durante el periodo de calentamiento, hasta alcanzar la temperatura de trabajo, hay que proceder de modo lo más cuidadoso posible para evitar una carga térmica demasiado fuerte del éster en bruto. Especialmente, durante la producción del polioléster a base de éterdioles como, por ejemplo, tri-etileno-glicol ó tetra-etileno-glicol, las condiciones del tratamiento de vapor de agua se han de ajustar adecuadamente para evitar una descomposición indeseada de la cadena del éter en productos derivados. Además, el tratamiento del vapor de agua para la destrucción del catalizador de ácido de Lewis requiere mucho tiempo y perjudica la productividad conseguida por volumen del reactor y tiempo.

(0010) También es conocido el hecho de transformar el catalizador de ácido de Lewis en productos derivados fácilmente separables, mediante la adición de agua y el tratamiento subsiguiente con reactivos alcalinos. Según el modo de trabajo manifestado en el documento DE 30 12 203, el éster en bruto con el 5 hasta el 50% en peso de agua, referido a la cantidad de éster en bruto, se mezcla, y a continuación, se calienta. Mediante el tratamiento de calor con agua se forman productos derivados bien cristalizados del catalizador del ácido de Lewis. Al tratamiento del agua le sigue, después, el tratamiento con álcali.

(0011) El documento WO 2007/095262 A2 trata de la esterificación del 1,3-propano-diol, que se obtiene de las materias primas renovables, con ácidos grasos que contienen de 8 a 40 átomos de carbono en la molécula, en presencia de catalizadores que contienen metal. Después de que la transformación ha finalizado, el catalizador puede ser eliminado mediante el tratamiento con agua.

(0012) En el documento DE 10 2009 060 865 A1 se conoce un método para la producción de poliolésteres que se lleva a cabo en presencia de compuestos de estaño. El éster en bruto obtenido se trata posteriormente mediante una adición de agua. Después de separar la fase acuosa, el polioléster se trata, dado el caso, con un sorbente.

(0013) El documento DE 40 02 949 A1 manifiesta un método para el tratamiento de una mezcla de esterificación en bruto que se obtiene mediante la esterificación continuada en presencia de catalizadores que contienen metal. Después de la separación por destilación del alcohol no convertido, se enfría la carga, se le añade carbón activo y el alcohol restante en presencia del carbón activo se retira con el vapor de agua o el nitrógeno.

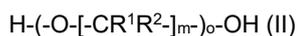
(0014) Según el modo de trabajo del documento US 5,324,853 A1 se mezcla la mezcla de esterificación en bruto con una solución de soda acuosa, y dado el caso, con carbón activo. Mediante este modo de trabajo, los compuestos de metal se hidrolizan en sustancias sólidas insolubles y pueden ser filtrados antes del posterior tratamiento del compuesto de éster en bruto.

(0015) También durante el tratamiento de una mezcla de éster en bruto que está contenida mediante la transformación de ácidos carboxílicos polibásicos con mono-alcoholes en presencia de catalizadores de ácido de

Lewis, por ejemplo, de catalizadores que contienen titanio o estaño, el estado de la técnica recomienda un tratamiento del agua para la eliminación del catalizador. Según el documento US 5,434,294, el éster en bruto se trata con una solución acuosa, alcalina a temperaturas entre 80 °C hasta 150°C, y a continuación, se filtra a través de un absorbente. En el método de tratamiento descrito en el documento DE 1 945 359, el éster en bruto se trata, primeramente, con álcali y el alcohol libre se elimina mediante una destilación de vapor de agua. A continuación, el producto se enfría a una temperatura por debajo del punto de ebullición del agua, y a continuación, se mezcla con, al menos, 0,5% en peso de agua, referido al producto que ha de ser tratado. Mediante este tratamiento del agua se consiguen precipitados que se pueden filtrar bien de los productos derivados del catalizador.

(0016) Para asegurar, después de la reacción de esterificación finalizada, una suficiente separación del catalizador de ácido de Lewis en forma de productos derivados del catalizador, el estado de la técnica muestra un tratamiento de vapor de agua en presencia de un absorbente o un tratamiento con agua a temperaturas por debajo del punto de ebullición del agua a una presión respectiva en conexión con un tratamiento de compuestos que reaccionan básicamente. Habida cuenta que, sin embargo, el tratamiento de vapor de agua conlleva mucho tiempo, y las condiciones se han de ajustar adecuadamente, así como, mediante un tratamiento con bases, por ejemplo, con hidróxido de sodio o carbonato de sodio, son añadidas adicionalmente sales que, en el transcurso del tratamiento del éster en bruto, se tienen que eliminar de nuevo, por ello, existe la necesidad de un método para el tratamiento posterior de poliésteres que sea menos costoso en tiempo, pero que al mismo tiempo proporcione al poliéster deseado en una calidad suficiente, de manera que los valores de especificación exigidos, como el índice de ácido residual, el contenido de agua, el índice de hidroxilo y el contenido restante de metal se mantienen de forma segura y los poliésteres se pueden emplear de múltiples formas posibles.

(0017) La invención consiste, por ello, en un método a modo de fases para el tratamiento posterior de poliésteres, producidos mediante la conversión de polioles de la fórmula general (II)



en la cual R¹ y R², independientemente entre sí, significan hidrógeno, un resto de alquilo con 1 hasta 5 átomos de carbono, preferiblemente, metilo, etilo o propilo, o un resto de hidroxialquilo con 1 hasta 5 átomos de carbono, preferiblemente, del resto de hidroximetilo, m significa un número entero con 1 hasta 10, preferiblemente, 1 hasta 8, especialmente, 1, 2, 3 ó 4, o significa un número entero desde 2 hasta 15, preferiblemente, 2 hasta 8, y especialmente 2, 3, 4 ó 5, con ácidos monocarboxílicos alifáticos lineales o ramificados en exceso con 3 hasta 20 átomos de carbono, que presentan un punto de ebullición menor que los polioles empleados, en presencia de un ácido de Lewis, seleccionado del grupo de titanio, circonio, hafnio, hierro, zinc, boro, aluminio o estaño de los elementos o en forma de sus compuestos como catalizador y en presencia de un adsorbente para productos de catalizador-conversión difícilmente solubles, en una cantidad de 100 partes en peso de carga de reacción, 0,1 hasta 5, preferiblemente, 0,5 hasta 1,5 partes en peso, eliminando el agua que se forma, caracterizándose por que se separa destilativamente el ácido monocarboxílico en exceso y al éster en bruto obtenido se añade agua a una temperatura por debajo del punto de ebullición del agua a una correspondiente presión y el éster en bruto mezclado con agua se trata posteriormente evitando compuestos que reaccionan básicamente y se filtra por los productos de conversión difícilmente solubles y por el adsorbente existente en la reacción de esterificación.

(0018) La reacción entre los compuestos de partida, el polioliol y los ácidos monocarboxílicos alifáticos se emplea dependiendo de los materiales de empleo en el ámbito de aprox. 120 hasta 180°C y puede ser llevado a su finalización, a continuación, de modos conformados de maneras distintas.

(0019) Según una ejecución de la reacción de esterificación, primeramente, partiendo de la temperatura ambiente, se calienta a una temperatura de hasta, como máximo, 280°C, preferiblemente, de hasta 230°C, y a una temperatura que se mantiene constante, se desciende por etapas la presión partiendo de la presión normal, para facilitar la eliminación del agua de reacción. La elección de las etapas de presión, si se trata de una, dos o más etapas, así como la presión que ha de ajustarse a cada etapa puede ser variada en un amplio ámbito y puede ser adaptada a las condiciones respectivas. Por ejemplo, en una primera etapa, la presión puede descenderse partiendo de la presión normal, primeramente, hasta 600 hPa, y a continuación, la reacción puede finalizarse a una presión de 300 hPa. Con estas indicaciones de presión se trata de valores orientativos que se mantienen de forma adecuada.

(0020) Junto a la variación de la presión se puede variar igualmente la temperatura partiendo de la temperatura ambiente durante la reacción de esterificación también en una, dos o más etapas, de manera que, con una presión ajustada de forma constante, la temperatura se eleva de etapa en etapa, normalmente hasta una temperatura máxima de 280°C. Sin embargo, se demostrado ser adecuado calentar con una temperatura que va ascendiendo de etapa en etapa hasta un máximo de 280°C y también descender la presión de etapa en etapa. Por ejemplo, la reacción de esterificación puede llevarse a cabo, partiendo de una temperatura ambiente, en una primera etapa, a una temperatura de hasta 190°C. Igualmente, se ajusta una presión reducida hasta 600 hPa para acelerar la expulsión 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 230°C. En relación con estas indicaciones de temperatura y presión se trata de valores orientativos que se mantienen de forma adecuada. Las condiciones de temperatura y presión a ser ajustadas a las respectivas etapas, el número de las etapas, así como la respectiva frecuencia de elevación de temperatura y la reducción de presión por unidad de

tiempo pueden ser variadas en un amplio rango, y correspondientemente, pueden ser ajustadas las propiedades físicas de los compuestos de partida y de los productos de reacción, en tanto que las condiciones de temperatura y de presión de la primera etapa son ajustadas partiendo de la presión normal y de la temperatura ambiente. Se ha demostrado que es especialmente adecuado elevar la temperatura en dos etapas y descender la presión en dos etapas.

(0021) El límite inferior de la presión que ha de ser ajustada depende de las propiedades físicas, como los puntos de ebullición y las presiones de vapor, de los compuestos de partida, así como de los productos de reacción que se forman y se fija también mediante el equipo de las instalaciones. Partiendo de la presión normal, se puede trabajar dentro de estos valores límites a modo de etapas con presiones que van reduciéndose de etapa en etapa. El límite de temperatura superior ha de ser mantenido, normalmente 280°C, para evitar la formación de productos de disolución, que actúan, entre otras cosas, dañando el color. El límite inferior de las etapas de temperatura se determina mediante la velocidad de reacción, que ha de ser lo suficientemente alta como para finalizar la reacción de esterificación en un tiempo aceptable. Dentro de estos valores límites puede trabajarse a modo de etapas con temperaturas que van ascendiendo de etapa en etapa.

(0022) Las condiciones de reacción respectivas, como la temperatura, el tiempo de reacción, la presión que ha de ser ajustada o el catalizador que ha de ser empleado han de adaptarse al respectivo polioléster, para relegar a un segundo plano la formación de los componentes que dan el color, con una velocidad de reacción suficiente y evitar lo más posible las reacciones de descomposición del polioléster. Especialmente, con poliolésteres a base de éterdioles como, por ejemplo, tri-etileno-glicol o tetra-etileno-glicol, puede establecerse una descomposición aumentada de la estructura del éter, cuando las condiciones de reacción, como la temperatura, el tiempo de reacción y el tipo de catalizador y la cantidad de catalizador, no son ajustadas de forma adecuada al respectivo polioléster.

(0023) Durante la esterificación, se deja reaccionar el poliol con ácido monocarboxílico en exceso, que presenta un punto de ebullición más pequeño que el poliol empleado y que puede ser separado destilativamente en el tratamiento posterior del éster en bruto, de modo sencillo. El ácido monocarboxílico alifático se emplea en un porcentaje molar de 10 hasta 50, preferiblemente, en un porcentaje molar de 20 hasta 40 en exceso por mol del grupo de hidroxilo a ser esterificado del poliol.

(0024) El agua de reacción que se forma se destila en el transcurso de la reacción de esterificación junto con el ácido monocarboxílico en exceso del recipiente de reacción y se conduce a un separador de fases secundario, en el cual se separa el ácido monocarboxílico y el agua según sus propiedades de solubilidad. Entre el recipiente de reacción y el separador de fases puede instalarse igualmente una columna de fraccionamiento con 1 hasta 25, preferiblemente, 2 hasta 10, y especialmente, 3 hasta 6 fondos teóricos, en los cuales la fracción enriquecida con agua puede ser conducida a través de la cabeza de la columna al separador de fases y la fracción enriquecida con ácido monocarboxílico fluye de nuevo a través del suelo de la columna al recipiente de reacción.

(0025) Dado el caso, el ácido monocarboxílico empleado forma también un azeotrópico con agua, bajo condiciones de reacción, y puede eliminar el agua de reacción, como agente arrastrador. Del agua resultante puede hacerse un seguimiento del transcurso de reacción. El agua separada se elimina del proceso, mientras que el ácido monocarboxílico fluye desde el separador de fases de nuevo al recipiente de reacción. No queda excluida la adición de otro disolvente orgánico, como hexano, 1-hexeno, ciclo-hexano, toluol, xilol o mezclas de xilol-isómeros, que se encarga de la función del formador del azeotrópico, sin embargo, está limitada a pocos casos excepcionales. El formador del azeotrópico puede añadirse ya al inicio de la reacción de esterificación o después de alcanzarse temperaturas más elevadas. Cuando se ha generado la cantidad de agua que se espera teóricamente o ha resultado el número de hidroxilo, por ejemplo, determinado según DIN 53240, bajo un valor fijado, finaliza la reacción y empieza el tratamiento del éster en bruto.

(0026) Como catalizadores para la esterificación del poliol con el ácido monocarboxílico se emplean ácidos de Lewis, seleccionados del grupo del titanio, circonio, hafnio, hierro, cinc, boro, aluminio o estaño, que se usan como elemento en forma distribuida finamente, o preferiblemente, en forma de compuestos y que pueden ser empleados en forma sólida o líquida. Bajo el término de ácido de Lewis en el contexto de la invención se entiende, en general, la definición usual para aquéllos elementos o compuestos que presentan un hueco de electrones como se explica, por ejemplo, en "Römpf's Chemie-Lexikon", 8ª edición, editorial Franck'sche 1983, tomo 3, H-L. Compuestos adecuados son, por ejemplo, estaño(II)-óxido, estaño(IV)óxido, estaño-carboxilatos, como estaño(II)-2-etilo-hexanoato, estaño(II)-oxalato, estaño(II)-acetato o estaño(IV)-acetato, estaño(IV)-alcoholato, como tetra(metilo)estannato, tetra(etilo)estannato, tetra(propilo)estannato, tetra(iso-propilo)estannato o tetra(isobutilo)estannato, o compuestos organoestánnicos, como butilo-estaño-maleato o di-butilo-estaño-dilaurato.

(0027) Entre los compuestos de titanio adecuados se encuentran alcoholatos, como tetra(metilo)orto-titanato, tetra(etilo)orto-titanato, tetra(propilo)orto-titanato, tetra(iso-propilo)orto-titanato, tetra(butilo)orto-titanato, tetra(iso-butilo)orto-titanato, tetra(pentilo)orto-titanato o tetra(2-etilo-hexilo)orto-titanato; acilatos, como hidroxiti-tanio-acetato, hidroxiti-tanio-butirato o hidroxiti-tanio-pentanoato; carboxilatos como titanio(IV)-acetato, titanio(IV)-propionato, titanio(IV)-butirato, titanio(IV)-pentanoato o titanio(IV)-2-etilo-hexanoato; o quelados, como tetra-etileno-glicol-titanato o tetra-propileno-glicol-titanato. También los correspondientes compuestos de circonio o hafnio

pueden ser empleados con éxito, como tetra(metilo)orto-circonato, tetra(etilo)orto-circonato, tetra(propilo)orto-circonato, tetra(iso-propilo)orto-circonato, tetra(butilo)orto-circonato, tetra(iso-butilo)orto-circonato, tetra(pentilo)orto-circonato o tetra(2-etilo-hexilo)orto-circonato.

5 (0028) Son igualmente adecuados el ácido de boro, así como el éster de ácido de boro, como éster de ácido de boro-tri-metilo, éster de ácido de boro-tri-etilo, éster de ácido de boro-tri-propilo, éster de ácido de boro-tri-iso-propilo, éster de ácido de boro-tri-butilo ó éster de ácido de boro-tri-iso-butilo.

10 (0029) Igualmente adecuados son el óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, carboxilato de aluminio, como acetato de aluminio o estearato de aluminio o alcoholato de aluminio, como butilato de aluminio, tri-sec.-butilato de aluminio, tri-terc.-butilato de aluminio, tri-iso-propilato de aluminio.

(0030) También el óxido de cinc, el sulfato de cinc y el carboxilato de cinc como el acetato de cinc di-hidrato o cinc-estearato, y hierro(II)acetato o hierro(III)hidróxido-óxido pueden ser empleados como catalizadores.

15 (0031) El catalizador puede ser añadido a la mezcla de reacción ya al principio o posteriormente teniendo en cuenta medidas de seguridad a temperatura elevada, cuando ha sido empleada, por ejemplo, la separación del agua de reacción. El catalizador puede ser añadido en una porción o a modo de porciones. Es especialmente recomendable añadir hacia el final de la reacción de esterificación una cantidad restante de catalizador.

20 (0032) La cantidad del catalizador de esterificación añadida asciende a 1×10^{-5} hasta 20 de porcentaje molar, preferiblemente, 0,01 hasta 5 de porcentaje molar, especialmente 0,01 hasta 2 de porcentaje molar, referido al compuesto de partida añadido por defecto, de un modo adecuado referido al poliol. Con cantidades de catalizador más elevadas hay que contar con reacciones de disociación del polioléster.

25 (0033) Especialmente en la producción de poliolésteres a base de éter-dioles como, por ejemplo, tri-etileno-glicol o tetra-etileno-glicol, en el empleo de concentraciones de catalizador más elevadas, hacia el final de la reacción y en la fase de la conversión de los últimos restos de grupos de hidroxilo libres, hay que temer una disociación aumentada de la cadena del éter, de manera que, en este caso, se han de adaptar la temperatura de reacción o la presión a ser aplicada. Cuanto más elevada es la concentración del catalizador seleccionada, más baja es, en general, la temperatura de reacción o la presión a ser aplicada que han de ser seleccionadas y se ha de trabajar según un perfil de temperatura o un perfil de presión optimizado. Con concentraciones de catalizador demasiado bajas, la velocidad de esterificación es tan mínima que no se observa ninguna conversión aceptable en un tiempo de reacción razonable.

35 (0034) La adición del catalizador de esterificación puede llevarse a cabo en forma líquida o sólida. Catalizadores sólidos, por ejemplo, óxido de estaño(II), óxido de cinc u óxido de hierro(III)hidróxido son separados después de la reacción de esterificación finalizada para el tratamiento posterior. Si los catalizadores de esterificación se añaden como compuestos líquidos, por ejemplo, tetra(iso-propilo)orto-titanato o tetra(butilo)orto-titanato, que después de la reacción de esterificación finalizada están presentes en la mezcla de reacción aún disueltos, entonces estos compuestos se convierten, mediante el tratamiento posterior conforme a la invención, en productos de conversión difícilmente solubles que, junto con el adsorbente presente en la reacción de esterificación, se pueden separar fácilmente mediante filtración.

45 (0035) La esterificación se lleva a cabo en presencia de un adsorbente. Se usan para ello materiales porosos, sólidos de superficies grandes, que usualmente se emplean en la práctica química, tanto en el laboratorio, como también en instalaciones técnicas. Ejemplos de semejantes materiales son los ácidos poli-silícicos ricos en superficies como silicagel (sílice-xerogel), gel silícico, kieselgur, óxidos de aluminio ricos en superficies e hidratos de óxido de aluminio, materiales minerales, como arcillas o carbonatos, o carbón activo. Ha demostrado ser especialmente adecuado el carbono activo. En general, el adsorbente está suspendido en partículas finas en la solución de reacción, que se mueve mediante una agitación intensiva o mediante la introducción de un gas inerte. Gracias a ello se consigue un contacto íntimo entre la fase líquida y el adsorbente. La cantidad del adsorbente puede ser ajustada de forma ampliamente libre, y con ello, a los requisitos individuales correspondientes. Referido al 100 de partes en peso de la carga de reacción líquida se emplea 0,1 hasta 5, preferiblemente 0,5 hasta 1,5 partes en peso del adsorbente.

60 (0036) Debido a los criterios de calidad descritos al inicio para el polioléster, los pasos del método en la etapa de esterificación, eliminando el agua de reacción, y durante el tratamiento del éster en bruto son características del proceso esenciales, pues la adaptación de estos pasos del método influye de modo fundamental en las propiedades sensoriales y ópticas de los productos finales, así como en el contenido restante de catalizador. Especialmente, mediante un proceso optimizado se obtienen poliolésteres a base de éter-dioles, por ejemplo, tri-etileno-glicol o tetra-etileno-glicol, con una pureza más elevada, así como con una estabilidad de color más elevada y un índice de color menor. La estructura de los materiales de partida de los alcoholes polivalentes y de los ácidos monocarboxílicos alifáticos es determinante, al contrario, para las propiedades mecánicas y térmicas de las masas de plástico ablandadas con poliolésteres e influye en la estabilidad de la hidrólisis en la estabilidad de oxidación de los lubricantes.

65 (0037) La mezcla de reacción que surge después de la finalización de la conversión contiene, junto al polioléster,

como producto de reacción deseado, materiales de partida no convertidos, especialmente, ácidos monocarboxílicos alifáticos en exceso, habida cuenta que en la reacción de esterificación se trabaja con un exceso de ácido monocarboxílico. Normalmente, se destilan primero los compuestos de partida existentes en exceso y no convertidos, de un modo adecuado, estableciendo una presión reducida.

5 (0038) A continuación, al éster en bruto se le añade agua por debajo del punto de ebullición del agua a la respectiva presión. La cantidad de agua añadida es comparativamente pequeña y es del 0,5 hasta 5 % en peso, preferiblemente del 1 hasta 4% en peso referido a la carga de reacción. De este modo, se recomienda, después de la separación del compuesto de partida en exceso y después de la separación destilativa de los ácidos monocarboxílicos en exceso, dejar enfriar la carga de reacción a una presión normal, a una temperatura en el ámbito de 40 hasta 100°C, preferiblemente de 60°C hasta 90°C y añadir agua. Habida cuenta que la cantidad de agua añadida, referida a la carga de reacción, es comparativamente pequeña, el agua añadida sólo se pre-calienta en casos excepcionales. El tratamiento de agua siguiente se lleva a cabo en el ámbito de temperatura de 40 hasta por debajo de 100°C, preferiblemente de 60 hasta 90°C, por un tiempo de 10 minutos hasta 4 horas, preferiblemente, de 30 minutos hasta 2 horas mediante una agitación intensiva, circulación o mediante la introducción de un gas inerte. Durante el tratamiento del agua se utiliza la energía calorífica, ya introducida en el éster en bruto, por ejemplo, la energía de calentamiento introducida durante la reacción de esterificación o la energía calorífica suministrada durante la separación destilativa del compuesto de partida en exceso. A veces, se suministra también, adicionalmente, energía calorífica durante el tratamiento del agua, para mantener el ámbito de temperatura de 40 hasta por debajo de 100°C, preferiblemente, de 60°C hasta 90°C, durante el tratamiento del agua.

25 (0039) La adición de agua puede llevarse a cabo igualmente a una presión aumentada por encima de la presión normal. La cantidad de agua añadida y la duración del tratamiento se corresponden con el método de presión normal. La temperatura del tratamiento se produce a, al menos, 100°C y se determina mediante la presión establecida. El límite de la temperatura superior puede ser ajustada hasta por debajo del punto de ebullición del agua a la presión establecida, preferiblemente, de 100 hasta 150°C.

30 (0040) Se ha comprobado sorprendentemente que, mediante el tratamiento posterior con agua, según el método conforme a la invención, a temperaturas comparativamente bajas, el catalizador del ácido de Lewis se convierte, prácticamente completamente, en un producto de conversión difícilmente soluble, ya después de una duración de tratamiento comparativamente corta de 10 minutos hasta 4 horas, preferiblemente, 30 minutos hasta 2 horas, el cual puede ser separado fácilmente.

35 (0041) Frente al método conocido en el documento DE 10 2009 048 775 A1, en el cual el catalizador del ácido de Lewis se convierte en producto derivado mediante el tratamiento de vapor de agua, se puede reducir notablemente el tiempo de espera del éster en bruto en la instalación de producción, conforme a la invención, en el proceso del método a modo de etapas, y con ello, se puede elevar notablemente el rendimiento espacio-tiempo del polioléster deseado. También, el tratamiento de vapor de agua puede llevarse a cabo a temperaturas más elevadas, preferiblemente, a temperaturas de 150 hasta 220°C, de manera que, especialmente, en tiempos de tratamiento más largos se pueden producir reacciones de descomposición indeseadas y un empeoramiento del índice de color. Especialmente, durante la producción de poliolésteres a base de éter-dioles como, por ejemplo, de tri-etileno-glicol y tetra-etileno-glicol, hay que contar con una descomposición indeseada de la cadena del éter, con una carga térmica excesiva. Además, durante el tratamiento de vapor de agua, igualmente, se puede producir una disociación del grupo del éster, bajo la liberación de compuestos de reacción ácida, de manera que es necesario un tratamiento posterior con sustancias de reacción básica, para mantener seguro el valor de especificación para el índice de neutralización o el índice de ácido, por ejemplo, determinado según DIN EN ISO 3682/ASTM D 1613. De este modo, en el documento DE 10 2009 048 775 A1 se hace referencia expresa al hecho de que hay que proceder del modo más cuidadoso posible, durante el periodo de calentamiento hasta alcanzar la temperatura de trabajo, para evitar una carga térmica excesiva del poliol-éster, durante el tratamiento de vapor de agua, y con ello, retrasar las reacciones de descomposición y los empeoramientos en el índice de color.

55 (0042) Estas desventajas se pueden evadir mediante el tratamiento con agua conforme a la invención, a una temperatura por debajo del punto de ebullición del agua, a la respectiva presión. A causa de la duración del tratamiento más corta y de las temperaturas de tratamiento más bajas, es menor el peligro del empeoramiento del índice de color y de la disociación del grupo del éster y del grupo del éter, en el caso de la esterificación de éter-dioles, de manera que se puede prescindir de un tratamiento con reactivos que reaccionan básicamente en el desarrollo del posterior método de procesamiento del éster en bruto. Gracias a esto, se evita ventajosamente la solución adherida de alcali-iones, por ejemplo, de hidróxido sódico, que a continuación tienen que ser separados en forma de sales. Los contenidos restantes de alcali-iones influyen desventajosamente en el comportamiento de aislamiento del polioléster deseado. En el método de post-tratamiento conforme a la invención se renuncia así al empleo de compuestos que reaccionan básicamente para el descenso del índice de ácidos o el índice de neutralización.

65 (0043) En otra configuración del post-tratamiento conforme a la invención se usa el agua que se obtiene mediante la condensación del vapor de agua empleado para crear calor o vacío. A menudo, este agua empleada y obtenida durante el funcionamiento de la instalación de esterificación se denomina también condensado. En esta variante del método se evita el empleo de agua dulce y así también la producción de aguas residuales adicionales. El

condensado también se produce a una temperatura aumentada y puede mezclarse con el éster en bruto a la temperatura de tratamiento requerida, sin un calentamiento adicional previo.

(0044) Mediante el post-tratamiento conforme a la invención con agua se hidroliza el catalizador de ácido de Lewis y se convierte en producto derivado de catalizador insoluble. El contenido restante de impurezas disueltas en el éster en bruto, que se aplica mediante el uso de los catalizadores de ácido de Lewis, por ejemplo, el contenido de titanio, se sigue en el tiempo mediante disposiciones analíticas según ASTM D 5185. En cuanto el contenido restante de estas impurezas ha caído por debajo de un valor límite determinado, el éster en bruto se sigue reprocessando.

(0045) En una variante del método, el éster en bruto se filtra primeramente de los productos derivados del catalizador insolubles y del adsorbente, y a continuación, se seca.

(0046) La filtración se lleva a cabo en aparatos de filtrado convencionales a una temperatura normal o a temperaturas hasta 120°C. La filtración puede ayudarse mediante medios de ayuda de filtrado usuales como celulosa, gel silícico, kieselgur o polvo de madera. Su empleo está limitado, sin embargo, a casos de excepción.

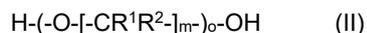
(0047) Sigue el secado del polioléster, por ejemplo, en tanto que se introduce un gas inerte a través del producto a una temperatura elevada. También se puede introducir vapor de agua adicionalmente, para apoyar el proceso de secado. También se puede establecer a una temperatura elevada, al mismo tiempo, una presión negativa, y dado el caso, un gas inerte a través del producto. También sin la actuación de un gas inerte se puede trabajar sólo a una temperatura aumentada o sólo con una presión más baja. Las condiciones de secado respectivas, como la temperatura, la presión y la duración se pueden determinar mediante pre-ensayos sencillos. 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. Mediante el secado, dado el caso, junto con la introducción de vapor de agua se eliminan restos de compuestos de partida, por ejemplo, ácidos monocarboxílicos.

(0048) En una variante del método alternativa, el éster en bruto puede secarse, primeramente, en presencia de los productos de catalizador insolubles y del adsorbente, y luego, puede ser filtrado.

(0049) En algunos casos ha demostrado ser ventajoso, después del tratamiento del agua, y preferiblemente, después de la filtración, y antes del secado, someter al polioléster obtenido a un tratamiento con peróxido de hidrógeno, por ejemplo, según el método descrito en el documento DE 10 2010 027 458 A1, con una solución de peróxido de hidrógeno acuosa. En este caso, le sigue entonces un tratamiento de vapor de agua, dado el caso, con secado y filtración fina. El tratamiento del vapor de agua sirve para destruir los compuestos de peróxidos y para eliminar el agua arrastrada, y en general, se lleva a cabo a una presión normal, aunque el uso de una presión negativa leve, adecuadamente hasta 400 hPa, no queda excluido. El tratamiento de vapor de agua se lleva a cabo, en general, a temperatura de 100 hasta 250°C, preferiblemente de 150 hasta 220°C, y especialmente, de 170 hasta 200°C. Se lleva a cabo normalmente por un periodo de tiempo de 0,5 hasta 5 horas.

(0050) Se obtienen poliolésteres de color claro que son acordes con las especificaciones, como el contenido de agua, el contenido de ácido restante, el contenido restante de componentes de catalizador y el contenido restante de mono-éster.

(0051) Los alcoholes o polioles polivalentes empleados como materiales de partida para la reacción de esterificación se ajustan a la fórmula (II)



en la cual R¹ y R², independientemente entre sí, significan hidrógeno, un resto de alquilo con 1 hasta 5 átomos de carbono, preferiblemente, metilo, etilo o propilo, o un resto de hidroxialquilo con 1 hasta 5 átomos de carbono, preferiblemente, del resto de hidroximetilo, m significa un número entero con 1 hasta 10, preferiblemente, 1 hasta 8, y especialmente, 1, 2, 3 ó 4, o significa un número entero desde 2 hasta 15, preferiblemente, 2 hasta 8, y especialmente, 2, 3, 4 ó 5.

(0052) Como polioles que pueden ser convertidos en la reacción de esterificación en poliolésteres de color claro son adecuados, por ejemplo, di-tri-metilolpropano o di-pentaeritritol.

(0053) Otros polioles que se consideran son los oligómeros de etileno-glicol y 1,2-propileno-glicol, especialmente, los éter-dioles di-etileno-glicol, tri-etileno-glicol y tetra-etileno-glicol ó di-propileno-glicol, tri-propileno-glicol ó tetra-propileno-glicol. Etileno-glicoles y propileno-glicoles son productos químicos producidos industrialmente.

(0054) La sustancia básica para su producción es etileno-óxido y propileno-óxido, de la cual se obtiene 1,2-etileno-glicol y 1,2-propileno-glicol mediante el calentamiento con agua bajo presión. Di-etileno-glicol se obtiene mediante etoxilación del etileno-glicol. El tri-etileno-glicol se origina, como el tetra-etileno-glicol, como producto derivado de la hidrólisis del etileno-óxido para la producción de etileno-glicol. Ambos compuestos pueden ser sintetizados también mediante la conversión del etileno-glicol con etileno-óxido. Di-propileno-glicol, tri-propileno-glicol, tetra-propileno-

glicol y productos de propoxilación superiores son accesibles de la suma reiterada del propileno-óxido al 1,2-propileno-glicol.

(0055) Para la obtención de poliolésteres de color claro se emplean en la reacción de esterificación ácidos monocarboxílicos lineales o ramificados, alifáticos con 3 hasta 20 átomos de carbono en la molécula. A pesar de que en muchos casos se da la preferencia a los ácidos saturados, dependiendo del ámbito de aplicación de los ablandadores o de los lubricantes respectivos se pueden usar también ácidos carbónicos no saturados como componentes de reacción para la síntesis del éster. Ejemplos de ácidos monocarboxílicos como elementos constituyentes de poliolésteres son los ácidos propiónicos, n-ácido butírico, ácido iso-butírico, n-ácido valérico, 2-ácido metilo-butírico, 3-ácido metilo-butírico, 2-ácido metilo-pentano, n-ácido capríco, 2-ácido etilo-butírico, n-ácido heptano, 2-ácido metilo-hexano, ácido carbónico ciclo-hexano, 2-ácido etilo-hexano, n-ácido nonano, 2-ácido metilo-octano, ácido iso-nonano, 3,5,5-ácido tri-metilo-hexano, 2-ácido propilo-heptano, 2-ácido metilo-undecano, ácido carbónico iso-undecano, ácido carbónico tri-ciclo-decano y ácido carbónico iso-tridecano. Ha demostrado ser especialmente adecuado el nuevo método para el post-tratamiento de poliolésteres de los etileno-glicoles oligómeros, así como de los propileno-glicoles oligómeros con ácidos monocarboxílicos C₄- hasta C₁₃- ó bien C₅- hasta C₁₀, así como para el post-tratamiento de poliolésteres a base de di-tri-metilol-propano.

(0056) El polioléster del etileno-glicol, así como sus oligómeros se adecúan perfectamente como ablandadores para todos los materiales usuales termoplásticos de altos polímeros. Ha demostrado ser especialmente adecuado como adición el poli-vinilo-butírico que mezclado con éster de glicol se emplea como capa intermedia para la producción de vidrio laminado o vidrio compuesto. Igualmente se puede emplear como medio de coalescencia o medio auxiliar para la formación de película en dispersiones acuosas de plásticos, que tienen un empleo múltiple como medio de revestimiento. Según el método de post-tratamiento conforme a la invención se pueden producir de modo sencillo poliolésteres con propiedades de color excelentes, que también cumplen con otros requerimientos de calidad, como el poco olor, de un pequeño grado de acidez y pequeñas impurezas de catalizador. Especialmente, el método conforme a la invención se adecúa para el post-tratamiento de tri-etileno-glicol-di-2-etilo-hexanoato (3G8 éster), tetra-etileno-glicol-di-n-heptanoato (4G7 éster), tri-etileno-glicol-di-2-etilo-butirato (3G6 éster), tri-etileno-glicol-di-n-heptanoato (3G7 éster) ó tetra-etileno-glicol-di-2-etilo-hexanoato (4G8 éster).

(0057) El método conforme a la invención se lleva a cabo por etapas en los aparatos de reacción típicos de la técnica química. Han demostrado ser adecuados los depósitos de agitación, también como cascadas de depósitos de agitación o tubos de reacción.

(0058) En los siguientes ejemplos se explica en detalle en método conforme a la invención.

Ejemplos de ejecución:

Ejemplo 1:

Producción de tri-etileno-glicol-di-2-etilo-hexanoato (3G8 éster) con el posterior tratamiento de agua

(0059) En un matraz de cuatro cuellos que se puede calentar, provista de un agitador, un termómetro interior y un separador de agua, se presentan 1,66 mol tri-etileno-glicol y 4,33 mol 2-ácido-etilo-hexano. Después de la adición de 0,025 % en peso del catalizador de titanio Tyzor® TPT, referido a la masa total, y 1 % en peso de carbono activo, referido al empleo de tri-etileno-glicol, la mezcla de reacción se calentó a 600 hPa a una temperatura de 220°C y el agua de reacción formada se retiró. Después de un tiempo de reacción de dos horas en esta etapa, la presión fue descendida a 400 hPa y la temperatura se mantuvo a 220°C. El transcurso de la reacción se continuó mediante la pesada continua del agua de reacción excluida hacia afuera a través del separador de agua, así como mediante la toma de muestras y el análisis por vía cromatográfica en fase gaseosa de las pruebas. El tiempo de reacción total fue de 7 horas. A continuación, se eliminó destilativamente el 2-ácido etilo-hexano en exceso a una temperatura residual de 110-210°C y a una presión de 1 hPa.

(0060) Después de la adición de 3% en peso de agua, referido al éster en bruto, el producto en bruto se agitó a 90°C durante 60 minutos, y a continuación se filtró. Se obtuvo tri-etileno-glicol-di-2-etilo-hexanoato con un contenido de titanio bajo el límite de determinación de 0,5 ppm (determinación del contenido de titanio según ASTM D 5185). Los resultados del análisis por vía cromatográfica en fase gaseosa (% en peso), así como el índice de neutralización medido (DIN EN ISO 3682/ASTM D 1613) están expuestos en la siguiente tabla 1.

Tabla 1: Post-tratamiento de tri-etileno-glicol-di-2-etilo-hexanoato (3G8 éster) con agua

Denominación:	Aplicación:	Separación del ácido	[1-A]
Análisis por vía cromatográfica en fase gaseosa (% en peso)	3G8 éster después de 7 horas de esterificación	3G8 éster después de la separación del 2-ácido etilo-hexano	3G8 éster después del tratamiento de agua, 3 % en peso de agua, 60 minutos, 90°C
Fase previa	0,1	0,1	-
2-ácido etilo-hexano	16,7	0,1	0,1
Tri-etileno-glicol	0,1	-	-

Tri-etileno-glicol-mono-2-etilo-hexanoato	1,5	0,9	1,0
Di-etileno-glicol-di-2-etilo-hexanoato	0,4	0,5	0,5
Tri-etileno-glicol-di-2-etilo-hexanoato	79,8	97,4	97,4
Resto	1,4	1,0	1,0
Índice de neutralización (mg KOH/g, DIN EN ISO 3682/ASTM D 1613)		0,1	0,1
Contenido de titanio (ppm, ASTM D 5185)		20	<0,5

Ejemplo 2:

Post-tratamiento con agua; Comparación de distintas cantidades de agua y tiempos de tratamiento

(0061) Para los siguientes ensayos se empleó un tri-etileno-glicol-di-2-etilo-hexanoato producido según el ejemplo 1, que después de la separación de los 2-ácidos etilo-hexano en exceso presentaba un contenido de titanio comparativamente alto de 80 ppm. Las cantidades de agua empleadas para el post-tratamiento, referidas al éster en bruto, los tiempos de tratamiento aplicados y los contenidos (% en peso) determinados por vía cromatográfica en fase gaseosa, así como el índice de color según Hazen según DIN ISO 6271 y el contenido de titanio según ASTM D 5185 están expuestos en la siguiente tabla.

Tabla 2: Post-tratamiento de tri-etileno-glicol-di-2-etilo-hexanoato (3G8 éster) con distintas cantidades de agua y con distintos tiempos de tratamiento

Denominación:	Aplicación	[2-A]	[2-B]	[2-C]
Análisis por vía cromatográfica en fase gaseosa (% en peso)	3G8 éster	3G8 éster 10 % en peso de agua, 60 minutos, 90°C	3G8 éster 3% en peso de agua, 30 minutos, 90°C	3G8 éster 3% en peso de agua, 60 minutos, 90°C
Fase previa	0,1	-	0,1	0,1
2-ácido etilo-hexano	1,1	1,1	1,2	1,2
Tri-etileno-glicol	-	-	-	-
Tri-etileno-glicol-mono-2-etilo-hexanoato	0,5	0,5	0,6	0,4
Di-etileno-glicol-di-2-etilo-hexanoato	0,2	0,1	0,1	0,1
Tri-etileno-glicol-di-2-etilo-hexanoato	97,2	97,3	97,1	97,3
Resto	0,9	1,0	0,9	0,9
Índice de color según Hazen (DIN ISO 6271)	46	22	29	28
Contenido de titanio (ppm, ASTM D 5185)	80	<0,5	1,6	<0,5

(0062) Se muestra que una cantidad de agua de 3% en peso, referida a la cantidad de éster en bruto, durante una duración de tratamiento de 1 hora a 90°C es suficiente, para reducir el contenido alto de titanio a un valor menor a 0,5 ppm (límite de determinación). El tratamiento de agua tiene además una influencia ventajosa sobre el índice de color según Hazen que puede ser reducido de 46 unidades en el producto de empleo a 28 unidades (ensayo 2-C).

(0063) En lugar de agua dulce se puede usar el agua obtenida mediante condensación del vapor de agua empleado para la producción de calor o vacío, a menudo denominada también condensado, para el desenriquecimiento del titanio en el éster en bruto.

(0064) En la siguiente Tabla 3 se reproducen las condiciones del tratamiento del éster en bruto con condensado, así como los contenidos en titanio determinados según ASTM D 5185.

Tabla 3: Post-tratamiento de tri-etileno-glicol-di-2-etilo-hexanoato (3G8 éster) con condensado a 75°C

ES 2 765 301 T3

Denominación:	Aplicación	[2-D]	[2-E]
		3% en peso Condensado 45 minutos	3% en peso Condensado 160 minutos
Contenido de titanio (ppm, ASTM D 5185)	9,6	0,8	<0,5
Contenido de titanio (ppm, ASTM D 5185)	14,0	1,8	<0,5

(0065) Como muestran los resultados de la tabla 3, se pueden reducir notablemente también al emplear el condensado los contenidos restantes de titanio en el éster en bruto tratado.

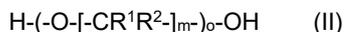
- 5 (0066) Según este ajuste del ensayo, el tri-etileno-glicol-di-2-etilo-hexanoato (3G8 éster), que después del tratamiento de agua presentaba un contenido restante de titanio por debajo del límite de determinación, pero que no convenía respecto al índice de color de Hazen, se sometió a un post-tratamiento con una solución de peróxido de hidrógeno acuosa al 30%. La cantidad de peróxido de hidrógeno aplicada ascendía a 0,1 % en peso absolutamente, referido al éster en bruto tratado. Después del tratamiento de peróxido de hidrógeno se llevó a cabo directamente a continuación un tratamiento de vapor de agua con el subsiguiente secado. Las condiciones de reacción empleadas, la composición determinada por vía cromatográfica en fase gaseosa (% en peso), así como los números característicos determinados están expuestos en la siguiente tabla 3.

- 15 Tabla 4: Post-tratamiento de tri-etileno-glicol-di-2-etilo-hexanoato (3G8 éster) con agua y posterior tratamiento de peróxido de hidrógeno con un tratamiento de vapor de agua y secado directamente posterior

Denominación:	Aplicación	[3-A]	[3-B]	[3-C]
Análisis por vía cromatográfica en fase gaseosa (% en peso)	3G8 éster	3G8 éster 10% en peso Agua 60 minutos 90°C	3G8 éster 0,1% absoluto H ₂ O ₂ 60 minutos 120°C	3G8 éster Tratamiento de vapor de agua 60 minutos, 160°C; Secado 120 minutos 180°C
Fase previa	0,1	0,1	0,1	-
2-ácido etilo-hexano	1,0	0,6	0,6	-
tri-etileno-glicol	-	-	0,1	-
tri-etileno-glicol-mono-2-etilo-hexanoato	1,4	1,3	1,3	1,1
di-etileno-glicol-di-2-etilo-hexanoato	0,2	0,2	0,2	0,2
tri-etileno-glicol-di-2-etilo-hexanoato	96,5	96,9	96,4	97,2
Resto	0,8	0,9	1,3	1,5
Índice de color según Hazen (DIN ISO 6271)	86	57	13	17
Índice de neutralización (mg KOH/g, DIN EN ISO 3682/ASTM D 1613)	3,1	3,1	3,2	0,1
Índice de hidroxilo (mg KOH/g, DIN 53240)	3,7	3,2	4,7	1,9
Contenido de titanio (ppm, ASTM D 5185)	15	<0,5	<0,5	<0,5

REIVINDICACIONES

1ª.- Método por etapas para el post-tratamiento de poliolésteres, producidos mediante la conversión de polioles de la fórmula general (II)



en la cual R¹ y R², independientemente entre sí, significan hidrógeno, un resto de alquilo con 1 hasta 5 átomos de carbono, preferiblemente, metilo, etilo o propilo, o un resto de hidroxialquilo con 1 hasta 5 átomos de carbono, preferiblemente, del resto de hidroximetilo, m significa un número entero con 1 hasta 10, preferiblemente, 1 hasta 8, y especialmente, 1, 2, 3 ó 4, o significa un número entero desde 2 hasta 15, preferiblemente, 2 hasta 8, y especialmente 2, 3, 4 ó 5, con ácidos monocarboxílicos alifáticos lineales o ramificados en exceso con 3 hasta 20 átomos de carbono, que presentan un punto de ebullición menor que los polioles empleados, en presencia de un ácido de Lewis, seleccionado del grupo de titanio, circonio, hafnio, hierro, zinc, boro, aluminio o estaño como elementos o en forma de sus compuestos como catalizador y en presencia de un adsorbente para productos de catalizador-conversión difícilmente solubles, en una cantidad de 100 partes en peso de carga de reacción 0,1 hasta 5, preferiblemente, 0,5 hasta 1,5 partes en peso, eliminando el agua que se forma, caracterizándose por que se separa destilativamente el ácido monocarboxílico en exceso y al éster en bruto obtenido se añade agua a una temperatura por debajo del punto de ebullición del agua a una correspondiente presión y el éster en bruto mezclado con agua se trata posteriormente evitando compuestos que reaccionan básicamente y se filtra por los productos de conversión difícilmente solubles y por el adsorbente existente en la reacción de esterificación.

2ª.- Método según la reivindicación 1ª, que se caracteriza por que se añade agua en una cantidad de 0,5 hasta 5% en peso, preferiblemente, de 1 hasta 4% en peso, respectivamente referido al polioléster a ser tratado posteriormente.

3ª.- Método según la reivindicación 1ª ó 2ª, que se caracteriza por que el post-tratamiento con agua se lleva a cabo bajo una presión normal, a una temperatura de 40 hasta por debajo de 100°C, preferiblemente, de 60 hasta 90°C.

4ª.- Método según la reivindicación 1ª ó 2ª, que se caracteriza por que el post-tratamiento con agua se lleva a cabo por encima de la presión normal y, al menos, a 100°C.

5ª.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1ª hasta 4ª, que se caracteriza por que el post-tratamiento con agua se ejecuta por un periodo de 10 minutos hasta 4 horas, preferiblemente, de 30 minutos hasta 2 horas.

6ª.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1ª hasta 5ª, que se caracteriza por que se usa el agua para el post-tratamiento, que se obtiene mediante condensación del vapor de agua empleado para la producción de calor o vacío.

7ª.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1ª hasta 6ª, que se caracteriza por que al post-tratamiento con agua le sigue otro tratamiento con peróxido de hidrógeno y directamente, a continuación, un tratamiento de vapor de agua.

8ª.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1ª hasta 7ª para el post-tratamiento de tri-etileno-glicol-di-2-etilo-hexanoato, tetra-etileno-glicol-di-n-heptanoato, tri-etileno-glicol-di-2-etilo-butirato, tri-etileno-glicol-di-n-heptanoato o tetra-etileno-glicol-di-2-etilo-hexanoato.

9ª.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1ª hasta 8ª, que se caracteriza por que el adsorbente se selecciona del grupo de los ácidos poli-silícicos ricos en superficies como silicagel, gel silícico, kieselgur, óxidos de aluminio ricos en superficies e hidratos de óxido de aluminio, materiales minerales, como arcillas o carbonatos, o carbón activo.