



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 301 461**

51 Int. Cl.:
C07C 69/28 (2006.01)
C07C 69/75 (2006.01)
C07C 67/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00117875 .5**
86 Fecha de presentación : **19.08.2000**
87 Número de publicación de la solicitud: **1081126**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **07.03.2001**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de ésteres suavizantes.**

30 Prioridad: **28.08.1999 DE 199 40 991**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2008

73 Titular/es: **Celanese Chemicals Europe GmbH**
Lurgallee 14
60439 Frankfurt am Main, DE

72 Inventor/es: **Springer, Helmut;**
Merscher, Klaus-Dieter;
Heumüller, Rudolf;
Schimmer, Klaus y
Strutz, Heinz

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de ésteres suavizantes.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ésteres suavizantes a partir de etilenglicol o de los di-, tri- o tetra-oligómeros de este compuesto de base y ácidos monocarboxílicos alifáticos lineales o ramificados con 3 a 20 átomos de carbono, en presencia de sustancias orgánicas con un punto de ebullición $<112^{\circ}\text{C}$, que forman azeótropos con agua (designados también en lo sucesivo como formadores de azeótropos o agentes de arrastre) para la separación del agua de reacción, añadiéndose el agente de arrastre a la mezcla de reacción al alcanzar una temperatura de al menos 140°C .

10 Los suavizantes encuentran aplicación en gran medida y de muy diversas maneras en materiales sintéticos, agentes para recubrimiento, pastas para juntas, artículos de goma y caucho. Entrán en interacción física con sustancias termoplásticas altamente polares, sin reaccionar químicamente, preferentemente por su capacidad de dilución y expansión. Por ello se forma un sistema homogéneo, cuyo intervalo termoplástico frente al de los polímeros originales se ha desplazado hacia temperaturas más bajas, con el resultado, entre otros, de que sus propiedades mecánicas se optimizan, por ejemplo se incrementan su capacidad de modificación de forma, elasticidad, resistencia mecánica y se reduce la dureza.

15 Para abrir a los suavizantes sectores de aplicación lo más amplios posibles, tienen que cumplir una serie de criterios. En el caso ideal tienen que ser inodoros, incoloros, resistentes a la luz, al frío y al calor. Además de esto, se espera que sean insensibles frente al agua, difícilmente combustibles y poco volátiles y que no perjudiquen la salud. Además, la preparación de los suavizantes debe ser sencilla para satisfacer las exigencias ecológicas, que tenga lugar evitando sustancias de desecho tales como aguas residuales que contengan productos secundarios y sustancias tóxicas no aprovechables ulteriormente.

20 A los suavizantes más importantes pertenecen los ésteres de ácidos di- y poli-carboxílicos con alcoholes suavizantes, es decir alcoholes primarios ramificados o no ramificados con aproximadamente 6 a 20 átomos de carbono, los cuales se emplean como compuestos individuales o también como mezclas. La preparación de los ésteres tiene lugar según el procedimiento clásico de reacción de los ácidos o anhídridos de ácido con un alcohol o una mezcla de diferentes alcoholes, en presencia de un ácido, preferentemente ácido sulfúrico como catalizador.

25 Una clase especial de ésteres suavizantes (se designarán brevemente como ésteres-G) contiene como componentes alcohólicos dioles o, respectivamente, éterdioles, a saber etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol y tetraetilenglicol. Su preparación puede tener lugar por diferentes vías. Junto a la reacción de alcohol y ácido eventualmente en presencia de catalizadores ácidos, en la práctica se aplican también otros procesos para la obtención de ésteres-G, entre otros la reacción de diol con un halogenuro de ácido, la transesterificación de un éster de ácido carboxílico con un diol y la adición de óxido de etileno a ácidos carboxílicos (etoxilación). En la obtención industrial se han acreditado únicamente como procedimientos de producción la reacción directa de diol y ácido carboxílico y la etoxilación de ácidos carboxílicos, teniendo preferencia generalmente la esterificación de diol y ácido, puesto que este procedimiento se puede llevar a cabo sin complejidad especial en aparatos químicos convencionales y proporciona productos químicamente homogéneos. En contra de esto, la etoxilación exige medios técnicos de gran envergadura y de altos costes. El óxido de etileno es una sustancia química muy agresiva. Puede polimerizar de manera explosiva y con el aire, en márgenes de mezcladura muy amplios, forma mezclas explosivas. El óxido de etileno irrita los ojos y las vías respiratorias, conduce a cauterizaciones, a daños hepáticos y renales, y es cancerígeno. Su manipulación requiere por lo tanto amplias medidas de seguridad. Además de esto, hay que observar una escrupulosa limpieza de las instalaciones de almacenamiento y de los aparatos de reacción, para excluir la formación de impurezas no deseadas por las reacciones secundarias del óxido de etileno con sustancias extrañas. Finalmente, la reacción con óxido de etileno no es muy selectiva, puesto que conduce a mezclas de compuestos con diferentes longitudes de cadena.

30 La esterificación directa de alcoholes con ácidos carboxílicos pertenece a las operaciones fundamentales de la química orgánica. Para incrementar la velocidad de reacción, la reacción se efectúa habitualmente en presencia de catalizadores. El empleo en exceso de uno de los reactivos y/o la separación del agua formada en el transcurso de la reacción asegura que el equilibrio correspondiente a la ley de acción de masas se desplace hacia el lado del producto de reacción, es decir del éster, es decir que se consiguen elevados rendimientos.

35 Debido a los criterios de calidad para los ésteres suavizantes, descritos al comienzo, la selección del catalizador y el modo de proceder en el caso de la separación del agua de reacción son características muy importantes del proceso, puesto que las dos propiedades del proceso influyen considerablemente sobre las propiedades sensoriales y ópticas de los productos finales. Por el contrario, la estructura de las sustancias de partida, alcohol y ácido, es decisiva para las propiedades mecánicas y térmicas de los suavizantes.

40 Aún cuando el olor y color de los suavizantes se pueden adaptar a las exigencias deseadas por la adición de aditivos, se evita la utilización de coadyuvantes, puesto que pueden perjudicar otras propiedades de los suavizantes y/o limitar sus posibilidades de empleo, por ejemplo por incompatibilidad con el sustrato.

45 Para la separación del agua de reacción formada en la producción del éster a partir de etilenglicol (y sus oligómeros) y ácidos carboxílicos se conocen diferentes procedimientos. Preferentemente, encuentran aplicación la destilación

ES 2 301 461 T3

azeotrópica en presencia de un disolvente no miscible con agua, el calentamiento de la mezcla de reacción al tiempo que se hace pasar un gas inerte, la reacción de las sustancias de partida, alcohol y ácido carboxílico, a vacío o en presencia de un agente de secado.

5 A partir del documento US-A-2,229,222 se conoce la preparación de diésteres de los ácidos hexanoicos, por ejemplo ácido n-hexanoico o ácido 2-etilbutírico, y poliglicoles, por ejemplo di-, tri- o tetraetilenglicol. La reacción de transesterificación tiene lugar con un exceso de ácido, en presencia de un catalizador de carácter ácido y un formador de azeótropos para la separación de agua, por ejemplo tolueno o benceno, disponiéndose previamente toda la tanda de reacción y calentándola. Los compuestos de ésteres conocidos son adecuados como suavizantes para materiales
10 sintéticos.

Objeto del documento EP-A1-0 024 722 es el compuesto diheptanoato de tetraetilenglicol. El éster se prepara por calentamiento de diol y ácido carboxílico en la relación molar de 2,2 a 1 en presencia de una mezcla de ácido fórmico y ácido sulfúrico como catalizador. El tolueno utilizado como agente de arrastre se añade a la mezcla de reacción al
15 comienzo de la fase de calentamiento.

En Chem. Abs., tomo 49, nº 10, línea 6904 se hace referencia a la preparación de diésteres a partir de glicoles, por ejemplo la esterificación de tetraetilenglicol con ácido n-hexanoico. La esterificación tiene lugar por calentamiento de toda la tanda de reacción en presencia de ácido para-toluenosulfónico como catalizador y de xileno como formador de azeótropos. Los conocidos compuestos de ésteres son adecuados como suavizantes para PVC.
20

A partir de la base de datos Crossfire Beilstein nº de registro 1,785,345 se conoce el diéster de monoetilenglicol y ácido 3-metilbutírico.

25 La separación de agua por destilación azeotrópica se ha acreditado especialmente para ajustar el equilibrio en el caso de la preparación de ésteres suavizantes. A pesar de ello, los procedimientos conocidos y los agentes de arrastre empleados hasta el momento no aseguran que se alcancen los elevados estándares de calidad exigidos a los suavizantes.

Por lo tanto, es misión de la presente invención poner a disposición un procedimiento que permita la preparación de ésteres suavizantes a base de etilenglicol y etilenglicoles oligómeros de elevada pureza y con gran rendimiento. En
30 relación con esto, se presta particular empeño en que el proceso se pueda realizar con medios técnicos sencillos, que aseguren largos periodos de funcionamiento y que a lo largo del periodo de funcionamiento proporcione productos invariables de excelente calidad.

35 La invención se compone de un procedimiento para la preparación de ésteres suavizantes por reacción de mono-, di-, tri- y tetra-etilenglicoles con ácidos monocarboxílicos alifáticos lineales o ramificados, con 3 a 20 átomos de carbono, en presencia de un agente de arrastre para la separación del agua formada en el transcurso de la reacción como mezcla azeotrópica. El procedimiento se caracteriza porque como agente de arrastre se utilizan sustancias del grupo constituido por hexano, 1-hexano, ciclohexano y tolueno, y porque el agente de arrastre se añade a la mezcla de
40 reacción al alcanzar una temperatura de al menos 140°C, especialmente 150 a 170°C.

La nueva forma de trabajo se caracteriza por una gran fiabilidad no sólo del funcionamiento de laboratorios y ensayos, sino sobre todo también de las instalaciones técnicas. También es fácil de llevar a cabo de modo continuo, y proporciona suavizantes de gran pureza. Particularmente digna de atención es la separación completa y exenta de
45 problemas del agua de reacción y también del agente de arrastre utilizado para la separación del agua. La separación completa del producto de reacción secundario y del coadyuvante tiene como resultado las excelentes propiedades de color y la notable estabilidad de color de los ésteres suavizantes.

Una característica decisiva del procedimiento conforme a la invención es la separación del agua de reacción de la mezcla de reacción y, con ello, el desplazamiento del equilibrio a favor del éster con ayuda de hexano, 1-hexano, ciclohexano o tolueno. Como formador de azeótropos particularmente ventajoso se ha acreditado el ciclohexano. El ciclohexano forma con agua un sistema binario de bajo punto de ebullición, el cual se puede separar fácilmente por
50 destilación de la mezcla de reactandos y del producto. No se observa la aparición de mezclas binarias o ternarias con los participantes de reacción y el éster. También la separación del ciclohexano en exceso de la mezcla de reacción no ofrece dificultades debido a su bajo punto de ebullición. La estabilidad química y la indiferencia del hidrocarburo cicloalifático asegura que el producto de reacción no se impurifique con productos de transformación.

La cantidad de agente de arrastre necesaria para la separación completa del agua se puede determinar de forma sencilla por la formación de agua calculada a partir de la correspondiente estequiometría de la reacción de esterificación y de la composición del azeótropo binario. Se ha acreditado emplear el agente de arrastre en exceso, convenientemente en una proporción que se sitúa en 50 a 200% en peso por encima de la cantidad calculada teóricamente.
60

Según la forma de trabajo conforme a la invención, el agente formador de azeótropos sólo se añade a la mezcla de reacción cuando se alcanza una temperatura de al menos 140°C, especialmente 150 a 170°C, y no antes o durante el proceso de calentamiento. Esta medida conduce a una separación del agua particularmente cuidadosa y eficaz. El agente de arrastre se puede añadir a la mezcla de reacción en partes o, ventajosamente, de forma continua a medida que se vaya consumiendo por la formación del azeótropo. Al captar y separar la mezcla de agente de arrastre/agua, separada por destilación, se puede seguir de manera sencilla el progreso de la reacción. El agente de arrastre separado
65

ES 2 301 461 T3

a partir del azeótropo se puede llevar de nuevo directamente a la reacción, es decir sin interposición de una etapa de purificación.

Los mono-, di-, tri- y tetra-etilenglicoles empleados como sustancias de partida en el procedimiento conforme a la invención son productos químicos producidos industrialmente. La sustancia de base para su preparación es óxido de etileno, a partir de cual se obtiene (mono)-etilenglicol por calentamiento con agua, a presión. El dietilenglicol se obtiene por etoxilación a partir de etilenglicol. El trietilenglicol resulta, como el tetraetilenglicol, como producto secundario en la hidrólisis del óxido de etileno para la obtención de etilenglicol. Los dos compuestos se pueden sintetizar también por reacción de etilenglicol con óxido de etileno.

Para la obtención de ésteres según el proceso conforme a la invención se emplean ácidos monocarboxílicos alifáticos, lineales o ramificados, con 3 a 20 átomos de carbono en la molécula. Aunque en muchos casos se dé preferencia a los ácidos saturados, en función del correspondiente sector de aplicación de los suavizantes también se pueden utilizar ácidos carboxílicos insaturados como componentes de la reacción para la síntesis de ésteres. Ejemplos de ácidos carboxílicos como piezas constructivas de ésteres-G son ácido n-butírico, ácido isobutírico, ácido n-pentanoico, ácido 2-metilbutírico, ácido 3-metilbutírico, ácido 2-metilpentanoico, ácido 2-etilbutírico, ácido n-heptanoico, ácido 2-metilhexanoico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido n-nonanoico, ácido 2-metiloctanoico, ácido isononanoico, ácido 2-metilundecanoico, ácido isoundecanocarboxílico, ácido tricloidecanocarboxílico y ácido isotridecanocarboxílico. El nuevo procedimiento se ha acreditado particularmente para la obtención de ésteres de monoglicol o, respectivamente, de los glicoles oligómeros con ácidos monocarboxílicos (C_4 - C_{13}) y, respectivamente, ácidos monocarboxílicos (C_5 - C_9).

La reacción de glicoles y ácidos carboxílicos se puede llevar a cabo sin el empleo de un catalizador. Esta variante de la reacción tiene la ventaja de que se evita añadir a la mezcla de reacción sustancias extrañas, las cuales pueden llevar a una impurificación no deseada del éster. No obstante, entonces hay que mantener en general temperaturas de reacción más elevadas, puesto que sólo así se garantiza que la reacción transcurra con velocidad suficiente, es decir económicamente asumible. En relación con esto, hay que tener en cuenta que el incremento de la temperatura puede llevar a un perjuicio térmico del éster. Por lo tanto, no siempre se puede evitar la utilización de un catalizador, el cual facilita la reacción y aumenta la velocidad de reacción. Frecuentemente, el catalizador puede ser un exceso del ácido que, a la vez, es componente de reacción del glicol. Aparte de esto, los catalizadores de esterificación habituales son adecuados para influir sobre la velocidad de reacción tales como ácido sulfúrico, ácido fórmico, ácido polifosfórico, ácido metanosulfónico o ácido p-toluenosulfónico e, igualmente, las combinaciones de este tipo de ácidos. Se emplean preferentemente compuestos sólidos bajo las condiciones de reacción, insolubles en el sistema de reacción y catalíticamente eficaces tales como hidrógenosulfatos alcalinos o alcalinotérreos, especialmente hidrógenosulfato de sodio, puesto que éstos, una vez finalizada la esterificación, se pueden separar de la mezcla de reacción por simple filtración y no es necesaria a continuación ningún tratamiento adicional de la mezcla de reacción. La cantidad de catalizador empleado puede abarcar un amplio intervalo. Se pueden utilizar tanto 0,01% en peso como también 5% en peso de catalizador, referido a la mezcla de reacción. Sin embargo, puesto que cantidades mayores de catalizador apenas proporcionan ventajas, la concentración de catalizador es habitualmente de 0,01 a 1,0, preferentemente de 0,01 a 0,5% en peso, referido en cada caso a la mezcla de reacción. Eventualmente, es conveniente decidir por ensayos previos para cada caso aislado, si se debe trabajar sin catalizador a temperatura elevada, o con catalizador a temperatura más baja.

La esterificación se puede llevar a cabo con cantidades estequiométricas de alcohol y ácido. Sin embargo, el diol se hace reaccionar preferentemente con un exceso de ácido para alcanzar en un tiempo finito una reacción lo más completa posible.

La reacción entre alcohol y ácido se inicia en función de los materiales de partida en el intervalo de aproximadamente 150 a 170°C. Se puede llevar hasta el final a temperaturas de hasta aproximadamente 250°C. En el caso de estos datos de temperatura se trata de valores directrices, que es conveniente mantener. Pueden bastar temperaturas más bajas, por ejemplo cuando en caso especial se apunta a una velocidad de reacción suficientemente elevada o cuando sólo se pretenden transformaciones parciales. Son posibles temperaturas más elevadas cuando haya que excluir la aparición de productos de descomposición, los cuales entre otros efectos, actúan en perjuicio del color. No se excluye la aplicación de una presión reducida o incrementada, la cual se limitará sin embargo a casos especiales.

La mezcla resultante después de finalizada la reacción, junto al éster como producto deseado de la reacción, contiene eventualmente sustancias de partida sin reaccionar, especialmente ácido aún en exceso (siempre que se haya trabajado con un exceso de ácido). Para su elaboración, el producto de la reacción se libera del catalizador según procedimientos convencionales. Si el catalizador se presenta como sustancia sólida, por ejemplo en forma de un hidrógenosulfato, el producto se filtra por aparatos de filtración habituales, a temperatura normal o a temperaturas de hasta 150°C. La filtración se puede apoyar por coadyuvantes de filtración convencionales tales como celulosa, gel de sílice, tierra de infusorios, serrín de madera. A continuación, se separan por destilación las sustancias de partida en exceso y que no hayan reaccionado. Para separar los últimos restos de componentes de carácter ácido, se puede prever todavía un tratamiento con un reactivo alcalino, por ejemplo solución acuosa de hidróxido de sodio o solución de sosa. Después de separar las fases, el éster se seca, por ejemplo haciendo pasar un gas inerte por el producto o aplicando vacío. Siempre que el catalizador esté disuelto en la mezcla de reacción, como el ácido sulfúrico o el ácido p-toluenosulfónico, después de una eventual filtración previa se separan por destilación primero las sustancias de partida aún presentes, después se trata con un reactivo alcalino y se seca el producto.

ES 2 301 461 T3

En el caso que lo requiera el motivo de utilización previsto, al aislamiento del éster se pueden anexionar aún otras etapas de purificación, por ejemplo una destilación a vacío.

Según el nuevo procedimiento se prepararon una serie de diésteres de mono-, di-, tri- y tetra-etilenglicoles. En particular, se trata de los diésteres del monoetilenglicol con respectivamente uno de los siguientes ácidos carboxílicos: ácido 3-metilbutírico, ácido 2-metilhexanoico, ácido 2-metiloctanoico, ácido 3,5,5-trimetilhexanoico, especialmente en forma de ácido isononanoico, un producto técnico que contiene aproximadamente 95% en peso de ácido 3,5,5-trimetilhexanoico, ácido 2-metilundecanoico; de los diésteres de dietilenglicol con respectivamente uno de los siguientes ácidos carboxílicos: ácido 2-metilbutírico, ácido 3-metilbutírico, ácido 2-metiloctanoico, ácido 2-metilundecanoico; de los diésteres del trietilenglicol con respectivamente uno de los siguientes ácidos carboxílicos: ácido 2-metilbutírico, ácido 2-metilhexanoico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido 2-metiloctanoico, ácido 3,5,5-trimetilhexanoico, especialmente en forma de ácido isononanoico, un producto técnico que contiene aproximadamente 95% en peso de ácido 3,5,5-trimetilhexanoico, ácido 2-metilundecanoico; finalmente, de los diésteres del tetraetilenglicol con respectivamente uno de los siguientes ácidos carboxílicos: ácido isobutírico, ácido n-pentanoico, ácido 2-metilbutírico, ácido 3-metilbutírico, ácido n-hexanoico, ácido 2-metilpentanoico, ácido 2-metilhexanoico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido 2-metiloctanoico, ácido 3,5,5-trimetilhexanoico, especialmente en forma de ácido isononanoico, un producto técnico que contiene aproximadamente 95% en peso de ácido 3,5,5-trimetilhexanoico y ácido 2-metilundecanoico.

Los ésteres del etilenglicol, así como sus oligómeros, son extraordinariamente adecuados como suavizantes para todos los materiales termoplásticos altamente poliméricos, convencionales. Se han acreditado particularmente como aditivos para el polivinilbutiral, el cual, combinado con ésteres glicólicos, se utiliza como estrato intermedio para la preparación de vidrios multiestratificados o de vidrios compuestos.

El procedimiento conforme a la invención se puede llevar a cabo por tandas o también de forma continua en los aparatos de reacción típicos de la técnica química. Se han acreditado los recipientes con agitación, los cuales están equipados con un dispositivo de calefacción, así como con una instalación para el aporte del formador de azeótropos, por ejemplo un tubo de inmersión.

En los siguientes ejemplos se explican con más detalle procedimientos conformes a la invención, sin que se limiten sin embargo a la forma de ejecución descrita.

Ejemplo 1

Preparación de di-3-metilbutirato de tetraetilenglicol

La esterificación de tetraetilenglicol con ácido 3-metilbutírico se lleva a cabo en un matraz de cuatro bocas de 2 L, calefactable, equipado con un agitador, un termómetro interior y un tubo de inmersión y que está unido, a través de un puente de destilación, con un colector de carga previa de 1 L, con salida inferior. En el colector de carga previa se encuentra un tubo de inmersión, el cual está unido al tubo de inmersión del matraz de reacción mediante una manguera, a través de una bomba.

En el matraz se disponen previamente 582,6 g de tetraetilenglicol, 766,2 g de ácido 3-metilbutírico y 4,1 g de hidrógenosulfato de potasio, y bajo agitación se calienta a 180°C. Después de alcanzar una temperatura de 160°C se bombean al matraz 700 ml de ciclohexano a la hora, desde el colector de carga previa y a través del tubo de inmersión. El azeótropo ciclohexano/agua, separado por destilación al mismo tiempo, se recoge en el colector de carga previa y se separa. La fase superior, constituida por predominantemente ciclohexano con pequeñas partes de ácido carboxílico se lleva de nuevo al reactor.

El transcurso de la reacción se sigue por pesada continua del agua resultante en el colector de carga previa, así como por la toma de muestras y examen por cromatografía de gases de las muestras. La tabla siguiente muestra los resultados del examen por cromatografía de gases:

	1 h	2 h	3 h	5 h	10 h
Ciclohexano	4,5%	2,9%	2,6%	4,4%	5,9%
Ácido 3-metilbutírico	48,0	37,1	24,8	10,8	9,5%
Tetraetilenglicol	14,7	10,4	5,9%	0,2%	
Monoéster	22,5	30,7	32,1	8,2%	0,5%
Diéster	6,5%	17,0	32,1	71,2	75,5
Otros	3,8%	1,9%	2,5%	5,2%	8,6%

El éster bruto que se presenta al finalizar la esterificación (1189,9 g) se libera del catalizador por simple filtración y se purifica por destilación; el punto de ebullición es 189°C/1mbar. Con una densidad de 1,020 g/cm³ a 20°C, la temperatura de congelación del di-3-metilbutirato de tetraetilenglicol < -30°C, a 20°C el diéster presenta una viscosidad de 16,8 mPa.s.

ES 2 301 461 T3

Ejemplo 2

Preparación de di-isocianato de tetraetilenglicol

5 Análogamente a la síntesis del éster descrita en el ejemplo 1 se hacen reaccionar 388,4 g de tetraetilenglicol y 791,2 g de ácido isononanoico en presencia de 2,8 g de hidrógenosulfato de potasio. Al cabo de una reacción de 10 horas a 180°C resultan 1127,7 g del éster bruto con la siguiente composición:

10	Ciclohexano	5,9%
	Ácido isononanoico	12,5%
	Tetraetilenglicol	-
	Monoéster	0,1%
15	Diéster	77,4%
	Otros	4,1%

20 El catalizador se separa por simple filtración y el éster se purifica por destilación; el punto de ebullición del di-isocianato de tetraetilenglicol es 219°C/1 mbar.

Ejemplo 3

Preparación de di-2-metilbutirato de tetraetilenglicol

25 Análogamente a la síntesis del éster descrita en el ejemplo 1 se hacen reaccionar 582,6 g de tetraetilenglicol y 766,0 g de ácido 2-metilbutírico en presencia de 4,1 g de hidrógenosulfato de potasio. Al cabo de una reacción de 10 horas a 180°C resultan 1200,4 g del éster bruto con la siguiente composición:

30	Ciclohexano	6,4%
	Ácido 2-metilbutírico	10,2%
	Tetraetilenglicol	-
35	Monoéster	0,8%
	Diéster	75,2%
	Otros	7,4%

40 El catalizador se separa por simple filtración y el éster se purifica por destilación; el punto de ebullición es 186°C/1 mbar. Con una densidad de 1,022 g/cm³ a 20°C la temperatura de congelación del di-2-metilbutirato de tetraetilenglicol < -30°C, a 20°C el diéster presenta una viscosidad de 12,7 mPa.s.

Ejemplo 4

Preparación de di-n-pentanoato de tetraetilenglicol

50 Análogamente a la síntesis del éster descrita en el ejemplo 1 se hacen reaccionar 582,6 g de tetraetilenglicol y 766,0 g de ácido n-pentanoico en presencia de 4,1 g de hidrógenosulfato de potasio. Al cabo de una reacción de 5 horas a 180°C resultan 1225,2 g del éster bruto con la siguiente composición:

55	Ciclohexano	7,2%
	Ácido n-pentanoico	10,2%
	Tetraetilenglicol	-
	Monoéster	0,2%
60	Diéster	76,7%
	Otros	5,7%

65 El catalizador se separa por simple filtración y el éster se purifica por destilación; el punto de ebullición es 196°C/1 mbar. Con una densidad de 1,026 g/cm³ a 20°C, la temperatura de congelación del di-n-pentanoato de tetraetilenglicol es -42°C, a 20°C el diéster presenta una viscosidad de 14,0 mPa.s.

ES 2 301 461 T3

Ejemplo 5

Preparación de di-iso-butirato de tetraetilenglicol

- 5 Análogamente a la síntesis del éster descrita en el ejemplo 1 se hacen reaccionar 621,4 g de tetraetilenglicol y 704,8 g de ácido isobutírico en presencia de 4,4 g de hidrógenosulfato de potasio. Al cabo de una reacción de 10 horas a 180°C resultan 1201,0 g del éster bruto con la siguiente composición:

10	Ciclohexano	12,2%
	Ácido isobutírico	11,3%
	Tetraetilenglicol	-
15	Monoéster	2,3%
	Diéster	71,3%
	Otros	2,9%

- 20 El catalizador se separa por simple filtración y el éster se purifica por destilación; el punto de ebullición es 171°C/1,4 mbar.

Ejemplo 6

Preparación de di-isononanoato de trietilenglicol

- 25 Análogamente a la síntesis del éster descrita en el ejemplo 1 se hacen reaccionar 375,5 g de trietilenglicol y 988,8 g de ácido isononanoico en presencia de 3,4 g de hidrógenosulfato de potasio. Al cabo de una reacción de 6 horas a 180°C resultan 1281,6 g del éster bruto con la siguiente composición:

35	Ciclohexano	6,4%
	Ácido isononanoico	17,5%
	Trietilenglicol	-
	Monoéster	-
40	Diéster	69,4%
	Otros	6,7%

- 45 El catalizador se separa por simple filtración y el éster se purifica por destilación; el punto de ebullición es 220°C/0,8 mbar.

Ejemplo 7

Preparación de di-n-hexanoato de tetraetilenglicol

- 50 Análogamente a la síntesis del éster descrita en el ejemplo 1 se hacen reaccionar 485,5 g de tetraetilenglicol y 726,3 g de ácido n-hexanoico en presencia de 3,4 g de hidrógenosulfato de potasio. Al cabo de una reacción de 5 horas a 180°C resultan 1122,1 g del éster bruto con la siguiente composición:

55	Ciclohexano	7,4%
	Ácido n-hexanoico	12,4%
	Tetraetilenglicol	-
60	Monoéster	0,5%
	Diéster	75,9%
	Otros	3,8%

- 65 El catalizador se separa por simple filtración y el éster se purifica por destilación; el punto de ebullición es 205°C/0,7 mbar.

ES 2 301 461 T3

Ejemplo 8

Preparación de di-2-metilbutirato de trietilenglicol

- 5 Análogamente a la síntesis del éster descrita en el ejemplo 1 se hacen reaccionar 450,6 g de trietilenglicol y 766,0 g de ácido 2-metilbutírico en presencia de 4,1 g de hidrógenosulfato de potasio. Al cabo de una reacción de 9 horas a 180°C resultan 1057,0 g del éster bruto con la siguiente composición:

10	Ciclohexano	6,1%
	Ácido 2-metilbutírico	9,3%
	Trietilenglicol	-
15	Monoéster	0,1%
	Diéster	77,7%
	Otros	6,8%

- 20 El catalizador se separa por simple filtración y el éster se purifica por destilación; el punto de ebullición es 150°C/1 mbar.

Ejemplo 9

Preparación de di-ciclohexanocarboxilato de tetraetilenglicol

- 25 Análogamente a la síntesis del éster descrita en el ejemplo 1 se hacen reaccionar 485,5 g de tetraetilenglicol y 801,3 g de ácido ciclohexanocarboxílico en presencia de 3,4 g de hidrógenosulfato de potasio. Al cabo de una reacción de 5 horas a 180°C resultan 1215,7 g del éster bruto con la siguiente composición:

35	Ciclohexano	4,1%
	Ácido ciclohexanocarboxílico	11,3%
	Tetraetilenglicol	-
	Monoéster	0,3%
	Diéster	79,3%
40	Otros	5,0%

El catalizador se separa por simple filtración y el éster se purifica por destilación.

45

Ejemplo 10

Preparación de di-ciclohexanocarboxilato de trietilenglicol

- 50 Análogamente a la síntesis del éster descrita en el ejemplo 1 se hacen reaccionar 375,5 g de trietilenglicol y 801,3 g de ácido ciclohexanocarboxílico en presencia de 3,4 g de hidrógenosulfato de potasio. Al cabo de una reacción de 7 horas a 180°C resultan 1080,3 g del éster bruto con la siguiente composición:

55	Ciclohexano	4,6%
	Ácido ciclohexanocarboxílico	11,5%
	Trietilenglicol	-
60	Monoéster	0,1%
	Diéster	78,4%
	Otros	1,9%

- 65 El catalizador se separa por simple filtración y el éster se purifica por destilación.

ES 2 301 461 T3

Ejemplo 11

Preparación de di-2-metilhexanoato de tetraetilenglicol

- 5 Análogamente a la síntesis del éster descrita en el ejemplo 1 se hacen reaccionar 485,5 g de tetraetilenglicol y 813,8 g de ácido 2-metilhexanoico en presencia de 3,4 g de hidrógenosulfato de potasio. Al cabo de una reacción de 10 horas a 180°C resultan 1209,7 g del éster bruto con la siguiente composición:

10	Ciclohexano	5,9%
	Ácido 2-metilhexanoico	12,9%
	Tetraetilenglicol	-
	Monoéster	0,1%
15	Diéster	73,9%
	Otros	7,2%

- 20 El catalizador se separa por simple filtración y el éster se purifica por destilación.

Ejemplo 12

Preparación de di-3-metilbutirato de dietilenglicol

- 25 Análogamente a la síntesis del éster descrita en el ejemplo 1 se hacen reaccionar 371,4 g de dietilenglicol y 893,4 g de ácido 3-metilbutírico en presencia de 4,8 g de hidrógenosulfato de potasio. Al cabo de una reacción de 10 horas a 180°C resultan 1039,3 g del éster bruto con la siguiente composición:

	Ciclohexano	5,2%
	Ácido 3-metilbutírico	12,7%
35	Dietilenglicol	-
	Monoéster	2,2%
	Diéster	78,8%
40	Otros	1,1%

- El catalizador se separa por simple filtración y el éster se purifica por destilación.

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la preparación de ésteres suavizantes por reacción de mono-, di-, tri- o tetra-etilenglicoles con ácidos monocarboxílicos alifáticos lineales o ramificados, con 3 a 20 átomos de carbono en presencia de un agente de arrastre para la separación del agua formada en el transcurso de la reacción como mezcla azeotrópica, **caracterizado** porque como agente de arrastre se utilizan sustancias del grupo constituido por hexano, 1-hexeno, ciclohexano y tolueno, y porque el agente de arrastre se añade a la mezcla de reacción al alcanzar una temperatura de al menos 140°C, especialmente 150 a 170°C.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque como agente de arrastre se utiliza ciclohexano.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque el agente de arrastre se añade a la mezcla de reacción en varias partes.

15 4. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque el agente de arrastre se añade a la mezcla de reacción de forma continua.

20 5. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el ácido monocarboxílico se añade en un exceso estequiométrico de 0,05 a 1,5 mol por cada mol de mono-, di-, tri- o tetra-etilenglicol.

6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque la reacción se lleva a cabo en presencia de hidrógenosulfato alcalino o alcalinotérreo como catalizador.

25 7. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque el catalizador se utiliza en una cantidad de 0,01 a 1,0% en peso, referido a la mezcla de reacción.

8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque la reacción se lleva a cabo a temperaturas de 150 a 250°C.

30

35

40

45

50

55

60

65