

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 807 323**

51 Int. Cl.:

C08G 65/48 (2006.01)

C08G 65/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.11.2007 PCT/US2007/023218**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.05.2008 WO08057462**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.11.2007 E 07861685 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2020 EP 2084211**

54 Título: **Ésteres de polítrimetilen éter glicol**

30 Prioridad:

07.11.2006 US 593954

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

22.02.2021

73 Titular/es:

**DUPONT INDUSTRIAL BIOSCIENCES USA, LLC
(100.0%)
974 Centre Road
Wilmington, Delaware 19805, US**

72 Inventor/es:

**SUNKARA, HARI BABU;
POLADI, RAJA HARI PRASAD R. y
FENYVESI, GYORGYI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 807 323 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

Ésteres de politrimetilen éter glicol

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a métodos de fabricación de ésteres de ácido monocarboxílico (monoésteres y/o diésteres) de politrimetilen éter glicol.

Antecedentes de la invención

Se espera que ciertos mono- y diésteres de ácido monocarboxílico de politrimetilen éter glicol tengan propiedades que los hagan útiles en una variedad de campos, incluyendo como lubricantes; sin embargo, no se conocen métodos de preparación de dichos ésteres que produzcan productos con la pureza y estabilidad necesaria para dichos usos finales.

10 Los ésteres, en particular el éster de 2-etilhexanoato de politrimetilen éter glicol y del copolímero de trimetilenglicol-etilenglicol, se describen en los documentos US2520733, US2599803 y US2481278. En estos casos el poliéter glicol se prepara mediante condensación catalizada por ácido p-toluensulfónico de 1,3-propanodiol o una mezcla de 1,3-propanodiol y etilenglicol. El procedimiento descrito para la esterificación de los glicoles resultantes, sin embargo, tiene dos deficiencias importantes. Primera, el proceso utiliza un disolvente orgánico (benceno) en los ejemplos, haciéndolo así no atractivo en términos de economía y eficiencia. Segunda, el producto resultante contiene ésteres de ácido sulfónico derivados del catalizador de polimerización. El producto resultante, por lo tanto, no es útil para aplicaciones a alta temperatura donde estos ésteres pueden experimentar hidrólisis y el ácido sulfónico resultante puede degradar el producto.

20 Un proceso para preparar politrimetilen éter glicol se describe en el documento WO2006009857. Un proceso para la producción de múltiples ésteres sustancialmente libres de productos de policondensación se describe en el documento GB732913. Un copolímero en bloque poli(éter éster) se describe en el documento JPS57028151.

Compendio de la invención

25 La presente invención proporciona un proceso como se define en las reivindicaciones 1 a 9 para preparar una composición que comprende un éster de ácido monocarboxílico de un politrimetilen éter glicol que comprende las etapas de:

(a) policondensar un reactivo que contiene grupos hidroxilo que comprende al menos 50% en moles de reactivo de 1,3-propanodiol en presencia de ácido sulfúrico para obtener una composición de politrimetilen éter glicol que comprende un politrimetilen éter glicol;

30 (b) esterificar el politrimetilen éter glicol de la composición de politrimetilen éter glicol calentándola con un ácido monocarboxílico de la fórmula R-COOH, en donde R es un grupo orgánico que contiene de 6 a 40 átomos de carbono, y/o un equivalente de ácido monocarboxílico del mismo, en presencia de ácido sulfúrico para obtener un éster de politrimetilen éter glicol en bruto que contiene un éster de ácido sulfúrico residual;

35 (c) hidrolizar una parte sustancial del éster de ácido residual en el éster en bruto calentándolo con agua a una temperatura de 80°C a 100°C durante un tiempo suficiente para hidrolizar el éster de ácido residual derivado del ácido sulfúrico, para formar una mezcla de agua y éster de politrimetilen éter glicol;

(d) eliminar una parte sustancial del agua para obtener un éster de politrimetilen éter glicol sustancialmente seco que está sustancialmente libre del éster de ácido residual.

Las etapas de proceso se llevan a cabo en la ausencia sustancial de un disolvente orgánico.

40 Esta invención puede usarse para obtener ésteres específicos, preferiblemente ésteres 2-etilhexanoico, benzoico, esteárico y oleico.

La presente invención proporciona ésteres estables de politrimetilen éter glicol que están sustancialmente libres de residuos de catalizador ácido, y se producen preferiblemente mediante un proceso que utiliza sustancialmente disolventes no orgánicos.

45 Además, los ésteres de politrimetilen éter glicol de la presente invención pueden estar hechos parcialmente o totalmente de materias primas renovables y, por lo tanto, tener un impacto medioambiental reducido.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

A menos que se defina otra cosa, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente memoria tienen el mismo significado que se entiende normalmente por un experto en la técnica a la que pertenece esta invención. En caso de conflicto, la presente memoria, incluyendo las definiciones, tendrá el control.

50 Excepto donde se indique expresamente, las marcas comerciales se muestran en mayúsculas.

A menos que se afirme otra cosa, todos los porcentajes, partes, relaciones, etc., son en peso.

5 Cuando una cantidad, concentración u otro valor o parámetro se da como un intervalo, intervalo preferido o una lista de valores preferibles superiores y valores preferibles inferiores, se va a entender como que describe específicamente todos los intervalos formados a partir de cualquier par de cualquier límite de intervalo o valor preferido superior y cualquier límite de intervalo o valor preferido inferior, independientemente de si los intervalos se describen de forma separada. Donde un intervalo de valores numéricos se enumera en la presente memoria, a menos que se afirme otra cosa, el intervalo pretende incluir los extremos del mismo, y todos los números enteros y fracciones en el intervalo. No se pretende que el alcance de la invención esté limitado a los valores específicos enumerados cuando se define un intervalo.

10 Cuando el término "aproximadamente" se usa en la descripción de un valor o un extremo de un intervalo, se debería entender que la descripción incluye el valor o extremo específico al que se refiere.

15 Como se usa en la presente memoria, los términos "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye", "tiene", "que tiene" o cualquier otra variación de los mismos, pretenden cubrir una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, un proceso, método, artículo o aparato que comprende una lista de elementos no está necesariamente limitado solo a esos elementos sino que pueden incluir otros elementos no enumerados expresamente o inherentes a dicho proceso, método, artículo o aparato. Además, a menos que se afirme expresamente lo contrario, "o" se refiere a un o inclusivo y no a un o exclusivo. Por ejemplo, una condición A o B se satisface por cualquiera de lo siguiente: A es cierto (o está presente) y B es falso (o no está presente), A es falso (o no está presente) y B es cierto (o está presente), y tanto A como B son ciertos (o están presentes).

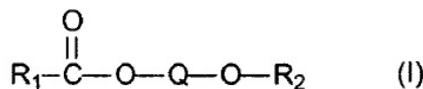
20 El uso de "un" o "una" se emplean para describir elementos y componentes de la invención. Esto se hace meramente por conveniencia y para dar un sentido general de la invención. Esta descripción debería leerse para incluir que uno o al menos uno y el singular también incluye el plural a menos que sea obvio que significa otra cosa.

25 Los materiales, métodos y ejemplos en la presente memoria son solo ilustrativos y, excepto que se afirme específicamente, no pretenden ser limitantes. Aunque pueden usarse métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria en la práctica o ensayo de la presente invención, en la presente memoria se describen métodos y materiales adecuados.

30 Como se indica anteriormente, la invención descrita en la presente memoria se refiere a un proceso de preparación de una composición que comprende un éster (un monoéster, un diéster o mezclas de los mismos) de un politrimetilén éter glicol, obtenido mediante la esterificación catalizada por ácido del politrimetilén éter glicol con un ácido monocarboxílico especificado (o equivalente), en donde la composición está sustancialmente libre de residuos de éster de ácido del catalizador ácido de esterificación.

La composición preferiblemente contiene menos de aproximadamente 20 ppm, más preferiblemente menos de aproximadamente 10 ppm, de azufre.

35 Las composiciones que resultan de la presente invención pueden describirse como que comprende uno o más compuestos de la fórmula (I):



En donde Q representa el residuo de un politrimetilén éter glicol después de la extracción de los grupos hidroxilo, R₂ es H o R₃CO, y cada uno de R₁ y R₃ es individualmente un grupo orgánico cicloalifático, alifático insaturado, alifático saturado o aromático sustituido o no sustituido, que contiene de 6 a 40 átomos de carbono.

40 Las composiciones de éster comprenden preferiblemente de aproximadamente 50 a 100% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 75 a 100% en peso de diéster y de 0 a aproximadamente 50% en peso, más preferiblemente de 0 a aproximadamente 25% en peso de monoéster, en base al peso total de los ésteres. Preferiblemente los mono- y diésteres son ésteres de ácido 2-etilhexanoico.

Politrimetilén éter glicol (PO3G)

45 PO3G para los propósitos de la presente invención es un éterglicol oligomérico o polimérico en que al menos el 50% de las unidades de repetición son unidades de trimetilénéter. Más preferiblemente de aproximadamente 75% a 100%, aún más preferiblemente de aproximadamente 90% a 100%, e incluso más preferiblemente de aproximadamente 99% a 100%, de las unidades de repetición son unidades de trimetilénéter.

50 PO3G se prepara preferiblemente por policondensación de monómeros que comprenden 1,3-propanodiol, dando por consiguiente por resultado polímeros o copolímeros que contienen -(CH₂CH₂CH₂O)-unión (p.ej., unidades de

repetición de trimetilenéter). Como se indica anteriormente, al menos el 50% de las unidades de repetición son unidades de trimetilenéter.

Además de las unidades de trimetilenéter, cantidades menores de otras unidades, tales como otras unidades de repetición de polialquilenéter, pueden estar presentes. En el contexto de esta descripción, el término "politrimetilen éter glicol" incluye PO3G hecho de 1,3-propanodiol esencialmente puro, además de aquellos oligómeros y polímeros (que incluyen los descritos a continuación) que contienen hasta aproximadamente 50% en peso de comonomeros.

El 1,3-propanodiol empleado para preparar el PO3G puede obtenerse mediante cualquiera de las diversas rutas químicas bien conocidas o mediante rutas de transformación bioquímica. Las rutas preferidas se describen en, por ejemplo, los documentos US5015789, US5276201, US5284979, US5334778, US5364984, US5364987, US5633362, US5686276, US5821092, US5962745, US6140543, US6232511, US6235948, US6277289, US6297408, US6331264, US6342646, US7038092, US20040225161A1, US20040260125A1, US20040225162A1 y US20050069997A1.

Preferiblemente, el 1,3-propanodiol se obtiene bioquímicamente a partir de una fuente renovable (1,3-propanodiol "derivado biológicamente").

Una fuente particularmente preferida de 1,3-propanodiol es por medio de un proceso de fermentación usando una fuente biológica renovable. Como un ejemplo ilustrativo de un material de partida de una fuente renovable, se han descrito rutas bioquímicas al 1,3-propanodiol (PDO) que utilizan una materia prima producida a partir de fuentes biológicas y renovables tal como materia prima de maíz. Por ejemplo, las cepas bacterianas capaces de convertir glicerol en 1,3-propanodiol se encuentran en las especies *Klebsiella*, *Citrobacter*, *Clostridium* y *Lactobacillus*. La técnica se describe en diversas publicaciones, incluyendo los documentos incorporados anteriormente US5633362, US5686276 y US5821092.

El documento US5821092 describe, entre otros, un proceso para la producción biológica de 1,3-propanodiol a partir de glicerol usando organismos recombinantes. El proceso incorpora bacterias *E. coli*, transformadas con un gen pdu diol deshidratasa heterólogo, que tiene especificidad por 1,2-propanodiol. El *E. coli* transformado se cultiva en presencia de glicerol como una fuente de carbono y se aísla 1,3-propanodiol del medio de crecimiento. Como tanto las bacterias como las levaduras pueden convertir glucosa (p.ej., azúcar de maíz) u otros carbohidratos a glicerol, los procesos descritos en estas publicaciones proporcionan una fuente rápida, barata y medioambientalmente responsable de monómero 1,3-propanodiol.

El 1,3-propanodiol derivado biológicamente, tal como el producido mediante los procesos descritos y referenciados anteriormente, contiene carbono del dióxido de carbono atmosférico incorporado por plantas, que componen la materia prima para la producción del 1,3-propanodiol. De esta forma, el 1,3-propanodiol derivado biológicamente preferido para el uso en el contexto de la presente invención contiene solo carbono renovable, y no carbono basado en combustible fósil o basado en petróleo. El PO3G y los elastómeros basados en él que utilizan el 1,3-propanodiol derivado biológicamente, por lo tanto, tienen menos impacto en el medioambiente ya que el 1,3-propanodiol usado en las composiciones no agota los combustibles fósiles menguantes y, tras la degradación, libera carbono de nuevo a la atmósfera para el uso por las plantas de nuevo. Por consiguiente, las composiciones de la presente invención pueden caracterizarse como más naturales y que tienen menor impacto medioambiental que composiciones similares que comprenden glicoles basados en petróleo.

El 1,3-propanodiol derivado biológicamente, PO3G y ésteres de PO3G, pueden distinguirse de compuestos similares producidos a partir de una fuente petroquímica o a partir de carbono de combustible fósil por la huella isotópica del carbono dual. Este método distingue de forma útil materiales químicamente idénticos, y asigna el carbono en el copolímero por la fuente (y posible año) de crecimiento del componente de la biosfera (planta). Los isótopos ^{14}C y ^{13}C dan información complementaria a este problema. El isótopo de datación de radiocarbono (^{14}C), con su vida media nuclear de 5730 años, permite claramente asignar el carbono de muestra entre materia prima fósil ("muerta") y de la biosfera ("viva") (Currie, L.A. "Source Apportionment of Atmospheric Particles", Characterization of Environmental Particles, J. Buffle y H.P. van Leeuwen, Eds., 1 de Vol. I de la Serie de Química Analítica Medioambiental de la IUPAC (Lewis Publishers, Inc.) (1992) 3-74). El supuesto básico en la datación de radiocarbono es que la constancia de la concentración de ^{14}C en la atmósfera lleva a la constancia de ^{14}C en organismos vivos. Cuando se trata una muestra aislada, la edad de la muestra puede deducirse aproximadamente por la relación:

$$t = (-5730/0,693)\ln(A/A_0)$$

en donde t = edad, 5730 años es la vida media del radiocarbono, y A y A_0 son la actividad de ^{14}C específica de la muestra y del patrón moderno, respectivamente (Hsieh, Y., Soil Sci. Soc. Am J., 56, 460 (1992)). Sin embargo, debido a la prueba nuclear atmosférica desde 1950 y la quema de combustible fósil desde 1850, ^{14}C ha obtenido una segunda característica de tiempo geoquímico. Su concentración en el CO_2 atmosférico, y por tanto en la biosfera viva, aproximadamente dobló en el pico de la prueba nuclear, a mediados de los años 60. Desde entonces ha estado volviendo gradualmente a la tasa de isótopo base cosmogénico (atmosférico) en estado estacionario ($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$) de aproximadamente $1,2 \times 10^{-2}$, con una "vida media" de relajación aproximada de 7-10 años. (Esta última vida media no debe tomarse literalmente; más bien, debe usarse la función de entrada/decaimiento nuclear atmosférico detallado para trazar la variación del ^{14}C atmosférico y biosférico desde el comienzo de la edad nuclear). Es esta última

característica temporal de ^{14}C biosférico la que ofrece la promesa de datación anual del carbono biosférico reciente. ^{14}C puede medirse mediante espectrometría de masas con acelerador (AMS), con los resultados dados en unidades de "fracción de carbono moderno" (f_m). f_m se define por los Materiales de referencia estándar (SRMs) 4990B y 4990C del Instituto nacional de estándares y tecnología (NIST), conocidos como estándares de ácidos oxálicos HOxI y HOxII, respectivamente. La definición fundamental se refiere a 0,95 veces la relación de isótopo $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ de HOxI (referenciado como AD 1950). Esto es aproximadamente equivalente a la madera de la revolución pre-industrial corregida por decaimiento. Para la actual biosfera viva (material vegetal), $f_m \approx 4,1$.

La relación de isótopos de carbono estable ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) proporciona una ruta complementaria para la discriminación y asignación de la fuente. La relación $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ en un material de biofuente dado es una consecuencia de la relación $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ en dióxido de carbono atmosférico en el momento en que el dióxido de carbono se fija y además refleja la ruta metabólica precisa. También se dan variaciones regionales. Petróleo, plantas C_3 (de hoja ancha), plantas C_4 (las hierbas) y carbonatos marinos todos muestran diferencias significativas en $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ y los correspondientes valores $\delta^{13}\text{C}$. Además, la materia lipídica de plantas C_3 y C_4 se analiza de forma diferente que los materiales derivados de los componentes de carbohidrato de las mismas plantas como una consecuencia de la ruta metabólica. Dentro de la precisión de medida, ^{13}C muestra grandes variaciones debido a los efectos de fraccionamiento isotópico, el más significativo de los cuales para la actual invención es el mecanismo fotosintético. La causa principal de las diferencias en la relación de isótopos de carbono en plantas está estrechamente asociada con las diferencias en la ruta del metabolismo de carbono fotosintético en las plantas, particularmente la reacción que se da durante la carboxilación primaria, es decir, la fijación inicial de CO_2 atmosférico. Dos grandes clases de vegetación son aquellas que incorporan el ciclo fotosintético " C_3 " (o de Calvin-Benson) y aquellas que incorporan el ciclo fotosintético " C_4 " (o de Hatch-Slack). Las plantas C_3 , tales como de maderas duras y coníferas, son dominantes en las zonas de clima templado. En las plantas C_3 , la fijación de CO_2 primario o reacción de carboxilación implica la enzima ribulosa-1,5-difosfato carboxilasa y el primer producto estable es un compuesto de 3-carbonos. Las plantas C_4 , por otro lado, incluyen plantas tales como hierbas tropicales, maíz y caña de azúcar. En las plantas C_4 , una reacción de carboxilación adicional que implica otra enzima, fosfenol-piruvato carboxilasa, es la reacción de carboxilación primaria. El primer compuesto de carbono estable es un ácido de 4-carbonos, que se descarboxila posteriormente. El CO_2 así liberado se vuelve a fijar mediante el ciclo C_3 .

Las plantas tanto C_3 como C_4 muestran un intervalo de relaciones isotópicas $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, pero los valores típicos son aproximadamente -10 a -14 por mil (C_4) y -21 a -26 por mil (C_3) (Weber et al., J. Agric. Food Chem., 45, 2942 (1997)). El carbón y el petróleo caen generalmente en este último intervalo. La escala de medida de ^{13}C se definió originalmente mediante un conjunto cero por caliza pée dee belemnita (PDB), donde los valores se dan en desviaciones de partes por mil a partir de este material. Los valores " $\delta^{13}\text{C}$ " son en partes por mil (por mil), abreviado ‰, y se calculan como sigue:

$$\delta^{13}\text{C} \equiv \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{muestra}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{patrón}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{patrón}}} \times 1000\text{‰}$$

Como el material de referencia PDB (RM) se ha agotado, una serie de RMs alternativos se han desarrollado en cooperación con los IAEA, USGS, NIST, y otros laboratorios de isótopos internacionales seleccionados. Las notaciones para las desviaciones por mil de PDB es $\delta^{13}\text{C}$. Las medidas se hacen en CO_2 mediante espectrometría de masas de relación estable de alta precisión (IRMS) en iones moleculares de masas 44, 45 y 46.

1,3-propanodiol derivado biológicamente, y composiciones que comprenden 1,3-propanodiol derivado biológicamente, por lo tanto, pueden distinguirse completamente de sus homólogos derivados de la petroquímica en la base de ^{14}C (f_m) y huella isotópica de carbono dual, que indica las nuevas composiciones de materia. La capacidad para distinguir estos productos es beneficiosa en el seguimiento de estos materiales en el comercio. Por ejemplo, los productos que comprenden los perfiles de isótopo de carbono tanto "nuevo" como "viejo" pueden distinguirse de los productos hechos solo de materiales "viejos". Por tanto, los actuales materiales pueden seguirse en el comercio en base a su perfil único y para los propósitos de definir la competición, para determinar la vida útil, y especialmente para evaluar el impacto medioambiental.

Preferiblemente el 1,3-propanodiol usado como el reactivo o como un componente del reactivo tendrá una pureza de más de aproximadamente 99%, y más preferiblemente más de aproximadamente 99,9%, en peso como se determina por análisis cromatográfico de gases. Se prefieren particularmente los 1,3-propanodiolos purificados como se describen en los documentos incorporados anteriormente US7038092, US20040260125A1, US20040225161A1 y US20050069997A1, además de PO3G hecho de ellos como se describe en el documento US20050020805A1.

El 1,3-propanodiol purificado tiene preferiblemente las siguientes características:

(1) Una absorción ultravioleta a 220 nm de menos de aproximadamente 0,200, y a 250 nm de menos de aproximadamente 0,075, y a 275 nm de menos de aproximadamente 0,075; y/o

(2) una composición que tiene un valor de color $L^*a^*b^{**}b^{**}$ de menos de aproximadamente 0,15 (norma ASTM D6290), y una absorbancia a 270 nm de menos de aproximadamente 0,075; y/o

(3) una composición de peróxido de menos de aproximadamente 10 ppm; y/o

(4) una concentración de impurezas orgánicas totales (compuestos orgánicos distintos de 1,3-propanodiol) de menos de aproximadamente 400 ppm, más preferiblemente menos de aproximadamente 300 ppm, y aún más preferiblemente menos de aproximadamente 150 ppm, como se mide por cromatografía de gases.

- 5 El material de partida para hacer PO3G dependerá del PO3G deseado, la disponibilidad de materiales de partida, catalizadores, equipo, etc., y comprende "reactivo 1,3-propanodiol". Por "reactivo 1,3-propanodiol" se entiende 1,3-propanodiol, y oligómeros y prepolímeros de 1,3-propanodiol que tienen preferiblemente un grado de polimerización de 2 a 9, y mezclas de los mismos. En algunos ejemplos, puede ser deseable usar hasta 10% o más de oligómeros de peso molecular bajo donde estén disponibles. Por consiguiente, preferiblemente el material de partida comprende 10 1,3-propanodiol y el dímero y el trímero del mismo. Un material de partida particularmente preferido está comprendido de aproximadamente 90% en peso o más de 1,3-propanodiol y más preferiblemente 99% en peso o más de 1,3-propanodiol, en base al peso del reactivo 1,3-propanodiol.

15 PO3G puede hacerse por medio de un número de procesos conocidos en la técnica, tal como se describe en los documentos US6977291 y US6720459. Un proceso preferido es como se describe en el documento US20050020805A1 incorporado anteriormente.

20 Como se indica anteriormente, PO3G puede contener cantidades menores de otras unidades de repetición de polialquilenéter además de las unidades de trimetilenéter. Los monómeros para el uso en la preparación de politrimetilen éter glicol pueden, por lo tanto, contener hasta el 50% en peso (preferiblemente aproximadamente 20% en peso o menos, más preferiblemente aproximadamente 10% en peso o menos, y aún más preferiblemente aproximadamente 2% en peso o menos), de polioles de comonomero además del reactivo 1,3-propanodiol. Los polioles de comonomero que son adecuados para el uso en el proceso incluyen dioles alifáticos, por ejemplo, etilenglicol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1,5-pentanodiol, 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1,6-hexanodiol, y 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-hexadecafluoro-1,12-dodecanodiol; dioles cicloalifáticos, por ejemplo, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol e isosorbida; y compuestos polihidroxi, por ejemplo, glicerol, trimetilolpropano y pentaeritritol. Un grupo preferido de dioles de comonomero se selecciona del grupo que consiste en etilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol, dioles C₆-C₁₀ (tal como 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol y 1,10-decanodiol) e isosorbida, y mezclas de los mismos. Un diol particularmente preferido distinto de, 1,3-propanodiol es etilenglicol, y los dioles C₆-C₁₀ pueden ser particularmente útiles también.

30 Un PO3G preferido que contiene comonomeros es poli(trimetilen-etilenéter) glicol tal como se describe en el documento US2004/0030095A1.

35 Se preparan poli(trimetilen-etilenéter) glicoles preferidos mediante policondensación catalizada por ácido de 50 a aproximadamente 99% en moles (preferiblemente de aproximadamente 60 a aproximadamente 98% en moles, y más preferiblemente de aproximadamente 70 a aproximadamente 98% en moles) de 1,3-propanodiol y hasta 50 a aproximadamente 1% en moles (preferiblemente de aproximadamente 40 a aproximadamente 2% en moles, y más preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 2% en moles) de etilenglicol.

40 El PO3G preferido para el uso en la invención tiene un Mn (peso molecular promedio en número) de al menos aproximadamente 250, más preferiblemente al menos aproximadamente 1000, y aún más preferiblemente al menos aproximadamente 2000. El Mn es preferiblemente menos que aproximadamente 5000, más preferiblemente menos que aproximadamente 4000, y aún más preferiblemente menos que aproximadamente 3500. También pueden usarse mezclas de PO3Gs. Por ejemplo, el PO3G puede comprender una mezcla de un PO3G de un mayor y un menor peso molecular, preferiblemente en donde el PO3G de mayor peso molecular tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 1000 a aproximadamente 5000, y el PO3G de menor peso molecular tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 200 a aproximadamente 950. El Mn del PO3G mezclado estará 45 preferiblemente aún en los intervalos mencionados anteriormente.

El PO3G preferido para el uso en la presente memoria es típicamente polidispersión que tiene una polidispersidad (es decir Mw/Mn) de preferiblemente de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 2,2, más preferiblemente de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 2,2, y aún más preferiblemente de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,1. La polidispersidad puede ajustarse usando mezclas de PO3G.

50 El PO3G para el uso en la presente invención tiene preferiblemente un valor de color de menos de aproximadamente 100 APHA, y más preferiblemente menos de aproximadamente 50 APHA.

Ácido monocarboxílico y equivalentes

La esterificación del PO3G se lleva a cabo por reacción con un ácido monocarboxílico y/o equivalente.

55 Por "equivalente de ácido monocarboxílico" se entiende compuestos que funcionan sustancialmente como ácidos monocarboxílicos en reacción con glicoles y dioles poliméricos, como se reconocería generalmente por un experto en la técnica relevante. Los equivalentes de ácido monocarboxílico para el propósito de la presente invención incluyen,

por ejemplo, ésteres de ácidos monocarboxílicos, y derivados de formación de ésteres tales como haluros de ácido (p.ej., cloruros de ácido) y anhídridos.

Preferiblemente, se usa un ácido monocarboxílico que tiene la fórmula R-COOH, en donde R es un resto orgánico cicloalifático, alifático o aromático sustituido y no sustituido que contiene de 6 a 40 átomos de carbono.

5 Las mezclas de diferentes ácidos monocarboxílicos y/o equivalentes también son adecuados.

Como se indica anteriormente, el ácido monocarboxílico (o equivalente) puede ser aromático, alifático o cicloalifático. A este respecto, los ácidos monocarboxílicos "aromáticos" son ácidos monocarboxílicos en que un grupo carboxilo está unido a un átomo de carbono en un sistema anular de benceno tal como los mencionados a continuación. Los ácidos monocarboxílicos "alifáticos" son ácidos monocarboxílicos en que un grupo carboxilo está unido a un átomo de carbono totalmente saturado o a un átomo de carbono que es parte de un doble enlace olefínico. Si el átomo de carbono está en un anillo, el equivalente es "cicloalifático".

10

El ácido monocarboxílico (o equivalente) puede contener cualquier grupo sustituyente o combinaciones de los mismos (tal como grupos funcionales como amida, amina, carbonilo, haluro, hidroxilo, etc.), mientras que los grupos sustituyentes no interfieran con la reacción de esterificación o afecten de forma adversa a las propiedades del producto de éster resultante.

15

Los ácidos monocarboxílicos y equivalentes pueden ser de cualquier fuente, pero se derivan preferiblemente de fuentes naturales o están bio-derivados.

Los siguientes ácidos y sus derivados se prefieren específicamente: ácidos láurico, mirístico, palmítico, esteárico, araquídico, benzoico, caprílico, palmítico, erúxico, palmitoleico, pentadecanoico, heptadecanoico, nonadecanoico, linoleico, araquidónico, oleico, valérico, caproico, cáprico y 2-etilhexanoico, y mezclas de los mismos. Los ácidos particularmente preferidos o derivados de los mismos son ácido 2-etilhexanoico, ácido benzoico, ácido esteárico y ácido oleico.

20

Proceso de esterificación

Para la preparación de los ésteres, el PO3G puede ponerse en contacto, preferiblemente en presencia de un gas inerte, con el (los) ácido(s) monocarboxílico(s) a temperaturas que oscilan de aproximadamente 100°C a aproximadamente 275°C, preferiblemente de aproximadamente 125°C a aproximadamente 250°C. El proceso puede realizarse a presión atmosférica o al vacío. Durante el contacto se forma agua y puede eliminarse en la corriente de gas inerte o al vacío para conducir a la reacción a la terminación.

25

Para facilitar la reacción de PO3G con ácido carboxílico se usa un catalizador de esterificación, específicamente ácido sulfúrico.

30

La cantidad de catalizador usado puede ser de aproximadamente 0,01% en peso a aproximadamente 10% en peso de la mezcla de reacción, preferiblemente de 0,1% en peso a aproximadamente 5% en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 0,2% en peso a aproximadamente 2% en peso, de la mezcla de reacción.

Puede usarse cualquier relación de ácido carboxílico, o derivados del mismo, a grupos hidroxilo de glicol. La relación preferida de ácido a grupos hidroxilo es de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:2, donde la relación puede ajustarse para desplazar la relación de monoéster a diéster en el producto. Generalmente para favorecer la producción de diésteres se usa una relación ligeramente más que 1:1. Para favorecer la producción de monoésteres, se usa una relación 0,5:1 o menos de ácido a hidroxilo.

35

Un método preferido para la esterificación comprende policondensar de reactivo 1,3-propanodiol a politrimetilén éter glicol usando un catalizador de ácido sulfúrico, añadir entonces ácido carboxílico y llevar a cabo la esterificación sin aislar y purificar el PO3G. En este método, la esterificación o policondensación del reactivo 1,3-propanodiol para formar politrimetilén éter glicol se realiza usando un catalizador ácido como se describe en los documentos US6977291 y US6720459. La reacción de esterificación puede también realizarse usando un catalizador de policondensación que contiene tanto un ácido como una base como se describe en el documento JP2004-182974A. La reacción de policondensación o esterificación se continúa hasta que se alcanza el peso molecular deseado, y después la cantidad calculada de ácido monocarboxílico se añade a la mezcla de reacción. La reacción se continúa mientras el subproducto agua se elimina. En esta etapa las reacciones tanto de esterificación como de esterificación se dan de forma simultánea. Por consiguiente, en este método de esterificación preferido el catalizador ácido usado para la policondensación de diol se usa también para la esterificación.

40

45

En un procedimiento alternativo, la reacción de esterificación puede realizarse en PO3G purificado mediante adición de un catalizador de esterificación y ácido carboxílico seguido por calentamiento y eliminación de agua.

50

A pesar de cual procedimiento de esterificación se sigue, después de la etapa de esterificación cualquier subproducto se elimina, y después los residuos de catalizador que quedan de la policondensación y/o esterificación se eliminan para obtener un producto éster que es estable, particularmente a altas temperaturas. Esto se consigue por hidrólisis

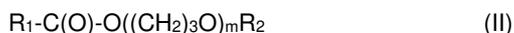
del producto éster en bruto mediante tratamiento con agua a de aproximadamente 80°C a aproximadamente 100°C durante un tiempo suficiente para hidrolizar cualquier éster de ácido residual derivado del catalizador sin que impacte de forma significativa a los ésteres de ácido carboxílico. El tiempo necesario puede variar de aproximadamente 1 a aproximadamente 8 horas. Si la hidrólisis se realiza a presión, son posibles mayores temperaturas y tiempos correspondientemente más cortos. En este punto el producto puede contener diésteres, monoésteres o una combinación de diésteres y monoésteres, y pequeñas cantidades de catalizador ácido, ácido carboxílico sin reaccionar y diol dependiendo de las condiciones de reacción. El polímero hidrolizado se purifica adicionalmente para eliminar agua, catalizador ácido y ácido carboxílico no reaccionado mediante las técnicas convencionales conocidas tales como lavados con agua, neutralización con base, filtración y/o destilación. El diol sin reaccionar y el catalizador ácido pueden, por ejemplo, eliminarse mediante lavados con agua desionizada. El ácido carboxílico sin reaccionar también puede eliminarse, por ejemplo, lavando con agua desionizada o disoluciones acuosas de base, o mediante desorción al vacío.

La hidrólisis está seguida generalmente por una o más etapas de lavado con agua para eliminar el catalizador ácido, y secado, preferiblemente al vacío, para obtener el producto éster. El lavado con agua también sirve para eliminar el diol no reaccionado. Cualquier ácido monocarboxílico no reaccionado presente puede eliminarse también en el lavado con agua, pero puede además eliminarse lavando con base acuosa o mediante desorción al vacío.

Si se desea, el producto puede fraccionarse adicionalmente para aislar ésteres de bajo peso molecular mediante una destilación fraccionada a presión reducida.

Los métodos espectroscópicos de RMN de protones y fluorescencia de rayos X por longitud de onda pueden usarse para identificar y cuantificar cualquier catalizador residual (tal como azufre) presente en el polímero. La RMN de protones puede, por ejemplo, identificar los grupos éster sulfato presentes en la cadena polimérica, y el método de fluorescencia de rayos X por longitud de onda puede determinar el azufre total (azufre inorgánico y orgánico) presente en el polímero. Los ésteres de la invención hechos a partir del proceso descrito anteriormente están sustancialmente libres de azufre y por consiguiente útiles para aplicaciones a alta temperatura.

Preferiblemente, los ésteres de PO3G después de la purificación no tienen esencialmente grupos finales catalíticos ácidos, pero pueden contener niveles muy bajos de grupos finales insaturados, predominantemente grupos finales alilo, en el intervalo de aproximadamente 0,003 a aproximadamente 0,03 meq/g. Dicho éster de PO3G puede considerarse que comprende (consiste esencialmente en) los compuestos que tienen las siguientes fórmulas (II) y (III):



en donde Q representa el residuo de un politrimetilen éter glicol después de la extracción de los grupos hidroxilo; R₂ es H o R₃C(O); cada uno de R₁ y R₃ es individualmente un grupo orgánico cicloalifático, alifático insaturado, alifático saturado o aromático sustituido o no sustituido, que contiene de 6 a 40 átomos de carbono; m está en un intervalo tal que el Mn está dentro del intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 5000; y con compuestos de fórmula (III) que están presentes en una cantidad tal que los grupos finales alilo (preferiblemente todos los finales o grupos finales de insaturación) están presentes en el intervalo de aproximadamente 0,003 a aproximadamente 0,03 meq/g.

Los ésteres de la invención, en particular los ésteres bis-2-etilhexanoato, tienen usos como fluidos funcionales, que incluyen por ejemplo lubricantes, fluidos de transformación, fluidos de transferencia de calor, plastificadores y vehículos de cuidado personal.

Ejemplos

La presente invención se define adicionalmente en los siguientes ejemplos. Estos ejemplos, aunque indican realizaciones preferidas de la invención, se presentan solo por medio de ilustración.

Todas las partes, porcentajes, etc., son en peso a menos que se indique otra cosa.

El 1,3-propanodiol utilizado en los ejemplos se preparó por métodos biológicos descritos en el documento US2005-0069997A1, y tenía una pureza de >99,8%.

Los pesos moleculares promedio en número (Mn) se determinaron mediante análisis del grupo final usando el método espectroscópico de RMN. Este método se usó también para identificar y cuantificar los ésteres sulfato y ácidos carboxílicos no reaccionados en el polímero.

La cantidad de azufre total en el polímero se determinó analizando las muestras usando una espectroscopia de fluorescencia de rayos X de dispersión por longitud de onda (WDXRF) (espectrómetro de WDXRD modelo PW2400 de PANalytical).

Ejemplo 1

Este ejemplo describe la síntesis de un éster 2-etilhexanoato de politrimetilen éter glicol.

El 1,3-propanodiol (2,4 kg, 31,5 moles) se cargó en un matraz de 5 L equipado con un agitador, un condensador y una entrada para nitrógeno. El líquido en el matraz se lavó con nitrógeno seco durante 30 minutos a temperatura ambiente y después se calentó a 170°C mientras se agitaba a 120 rpm. Cuando la temperatura alcanzó 170°C, se añadieron 12,6 g (0,5% en peso) de ácido sulfúrico concentrado. La reacción se dejó continuar a 170°C durante 3 horas, y después la temperatura se elevó a 180°C y se mantuvo a 180°C durante 135 minutos. Se recogió un total de 435 mL de destilado. La mezcla de reacción se enfrió, y después se añadieron 2,24 kg (14,6 moles) de ácido 2-etilhexanoico (99%). La temperatura de reacción se elevó después a 160°C bajo flujo de nitrógeno con agitación continua a 180 rpm y se mantuvo a esa temperatura durante 6 horas. Durante este periodo se recogieron 305 mL adicionales de agua destilada. El calentamiento y la agitación se detuvieron y la mezcla de reacción se dejó reposar. El producto se decantó desde aproximadamente 5 g de una fase de subproducto inmisible inferior. El análisis de RMN de la fase de subproducto confirmó que no estaban presentes ésteres de ácido carboxílico.

Se mezclaron 2,0 kg del producto de éster de politrimetilen éter glicol con 0,5 kg de agua, y después la mezcla resultante se calentó a 95°C durante 6 horas. La fase acuosa se separó de la fase de polímero, y después la fase de polímero se lavó dos veces con 2,0 kg de agua. El producto resultante se calentó a 120°C a 26,66 Pa (200 mTorr) para eliminar los compuestos volátiles (255 g).

El producto éster resultante se analizó usando RMN de protones. No se encontraron picos asociados con ésteres sulfato y ácidos 2-etilhexanoicos sin reaccionar. El peso molecular promedio en número calculado se encontró que era 525. No se detectó azufre en el polímero cuando se analizó usando el método de espectroscopia WDXRF.

Ejemplo comparativo 1

Este ejemplo comparativo describe la preparación del éster 2-etilhexanoato de politrimetilen éter glicol preparado sin hidrolizar los ésteres de ácido residuales en el éster en bruto. Esto corresponde a los procedimientos descritos en el documento US2520733.

Una mezcla de 300 g (3,95 moles) de 1,3-propanodiol y 6,1 g de monohidrato de ácido p-toluensulfónico (2% en peso) se cargó a un matraz de reacción de 2 L como se describe en el Ejemplo 1 y se lavó con gas nitrógeno seco durante 30 minutos para eliminar el aire y la humedad. Los contenidos del matraz se calentaron después a 180°C y se dejaron a esa temperatura durante 8 horas, durante cuyo tiempo se destilaron 56,9 g de subproducto de la mezcla de reacción. Después de enfriarse el producto, se añadieron 124 g (0,85 moles) de ácido 2-etilhexanoico y 308 g de tolueno, y la mezcla resultante se calentó a 110°C durante 12 horas. La mezcla de reacción resultante se enfrió y después se transfirió a un embudo de separación. Se añadió agua destilada (1000 mL), y la mezcla resultante se agitó, se dejó separar seguido por eliminación de la fase acuosa. El lavado con agua se repitió 4 veces. La fase orgánica se recogió, y después el tolueno se eliminó a presión reducida.

El análisis del producto éster 2-etilhexanoato por ^1H RMN en DMSO- d_6 indicó picos del grupo éster p-toluensulfonato (7,5 y 7,8 ppm) y grupo ácido p-toluensulfónico no reaccionado (7,1 y 7,5 ppm). El análisis adicional del polímero por fluorescencia de rayos X mostró la presencia de 1000 ppm de azufre. Por consiguiente, el éster obtenido usando las condiciones descritas en el documento US2520733 contiene una cantidad significativa de residuos de catalizador ácido.

Ejemplo comparativo 2

Este ejemplo comparativo describe un intento de hidrolizar los grupos éster p-toluensulfonato presentes en el polímero obtenido del Ejemplo comparativo 1.

Una fracción del producto (50 g) se mezcló con 50 mL de agua destilada, y la mezcla resultante se puso a reflujo durante 6 horas. La fase acuosa se eliminó, y la fase orgánica se lavó con agua cuatro veces y después se secó a presión reducida.

El análisis del polímero resultante por RMN de protones mostró aún picos asociados con grupos éster de p-toluensulfonato a 7,5 y 7,8 ppm, pero no picos correspondientes a ácido p-toluensulfónico. El análisis del polímero por fluorescencia de rayos X mostró una cantidad de azufre total disminuida de 1000 a 420 ppm sugiriendo la hidrólisis incompleta de ésteres sulfonato bajo las condiciones de reacción anteriores.

Estos resultados indican que las condiciones descritas en el documento US2520733 no proporcionan éster orgánico de politrimetilen éter glicol que está libre de residuos del catalizador ácido usado para producir el politrimetilen éter glicol.

Ejemplo 2

En este ejemplo el éster obtenido en el Ejemplo 1 se fraccionó en varias fracciones de pesos moleculares distintos.

El producto obtenido en el Ejemplo 1 se pasó a través de un aparato de destilación de camino corto bajo condiciones de 160°C, 17,33 Pa (130 mTorr) y un caudal de 7 mL/minuto. Se recogieron dos fracciones. La fracción volátil tenía un peso molecular promedio en número de 370. La fracción no volátil se pasó de nuevo una vez a través de la unidad

de destilación de camino corto a 180°C, 14,66 Pa (110 mTorr) y un caudal de 4,5 mL. La fracción volátil de este proceso tenía un peso molecular promedio en número de 460, que corresponde en gran parte a ésteres de trímero y tetrámero.

Ejemplo 3

5 Este ejemplo describe la preparación del éster 2-etilhexanoato de politrimetilen éter glicol de mayor peso molecular que el preparado en el Ejemplo 1.

10 Las materias primas y el procedimiento fueron los mismos que los descritos en el Ejemplo 1, con las excepciones de que la cantidad de ácido sulfúrico se aumentó a 14,9 g (0,6% en peso) y el tiempo de polimerización se aumentó de 315 a 525 minutos. Un total de 545,3 ml de destilado se recogió durante la polimerización. La esterificación se realizó añadiendo 943,8 g (6,5 moles) de ácido 2-etilhexanoico como se describe en el Ejemplo 1. El destilado recogido durante la esterificación fue 113 ml.

15 Después de la hidrólisis, el producto se purificó neutralizando el ácido sulfúrico libre que permanecía en el producto. La neutralización se realizó como sigue. El producto (1516 g) se transfirió a un matraz de reacción, se añadieron 0,15 g de Ca(OH)₂ en 15 mL de agua desionizada, y la mezcla se calentó a 70°C mientras se agitaba en corriente de nitrógeno. La neutralización se continuó durante 3 horas y después el producto se secó a 110°C durante 2 horas a presión reducida y se filtró para eliminar sólidos. Después de la filtración, el producto se analizó y se encontró que tenía un peso molecular promedio en número de 870.

Ejemplo 4

Este ejemplo describe un éster de copoliéter glicol.

20 Se cargaron 1,3-propanodiol (0,762 kg, 10 moles) y etilenglicol (0,268 kg, 4,32 moles) en un matraz de 5 L equipado con un agitador, un condensador y una entrada para nitrógeno. El líquido en el matraz se lavó con nitrógeno seco durante 30 minutos a temperatura ambiente y después se calentó a 170°C mientras se agitaba a 120 rpm. Cuando la temperatura alcanzó 170°C, se añadieron 5,2 g (0,5% en peso) de ácido sulfúrico concentrado. La reacción se dejó continuar a 170°C durante 3 horas, y después la temperatura se elevó a 180°C y se mantuvo a 180°C durante 135 minutos. Se recogió un total de 258 mL de destilado. La mezcla de reacción se enfrió, y después se añadieron 0,5 kg (3,4 moles) de ácido 2-etilhexanoico (99%). La temperatura de reacción se elevó después a 160°C en flujo de nitrógeno con agitación continua a 180 rpm y se mantuvo a esa temperatura durante 6 horas. Durante este periodo se recogieron unos 63 mL adicionales de agua destilada. El producto se hidrolizó y se purificó como se describe en el Ejemplo 1.

30 El producto éster resultante se analizó usando RMN de protones. No se encontraron picos asociados con ésteres sulfato y ácidos 2-etilhexanoicos sin reaccionar. Se encontró que el peso molecular promedio en número calculado era 620. No se detectó azufre en el polímero cuando se analizó usando el método de espectroscopia WDXRF.

Ejemplo 5

Este ejemplo describe la síntesis de estearato de politrimetilen éter glicol.

35 Se cargó 1,3-propanodiol (1,504 kg, 19,8 moles) en un matraz de 5 L equipado con un agitador, un condensador y una entrada para nitrógeno. El líquido en el matraz se lavó con nitrógeno seco durante 30 minutos a temperatura ambiente y después se calentó a 170°C mientras se agitaba a 120 rpm. Cuando la temperatura alcanzó 170°C, se añadieron 7,8 g (0,5% en peso) de ácido sulfúrico concentrado. La reacción se dejó continuar a 170°C durante 3 horas, y después la temperatura se elevó a 180°C y se mantuvo a 180°C durante 140 minutos. Se recogió un total de 276 mL de destilado. Después de enfriarse la mezcla de reacción, se transfirieron 0,1 kg del producto a un matraz de 1L equipado con un agitador, un condensador y una entrada para nitrógeno, y después se añadieron 0,188 kg (0,66 moles) de ácido esteárico. La temperatura de reacción se elevó entonces a 140°C en flujo de nitrógeno con agitación continua a 180 rpm y se mantuvo a esa temperatura durante 3 horas. Durante este periodo se recogieron 10 mL adicionales de agua destilada. El producto se hidrolizó como se describe en el Ejemplo 1. Después de separar la fase acuosa, el producto se dispersó en agua caliente y se filtró.

45 El producto éster resultante se analizó usando RMN de protones. No se encontraron picos asociados con ésteres sulfato y ácidos esteáricos sin reaccionar. Se encontró que el peso molecular promedio en número calculado era 780. No se detectó azufre en el polímero cuando se analizó usando el método de espectroscopia WDXRF.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar una composición que comprende un éster de ácido monocarboxílico de un politrimetilen éter glicol que comprende las etapas de:

5 (a) policondensar un reactivo que contiene grupos hidroxilo que comprende al menos 50% en moles de reactivo 1,3-propanodiol en presencia de ácido sulfúrico para obtener una composición de politrimetilen éter glicol que comprende un politrimetilen éter glicol;

10 (b) esterificar el politrimetilen éter glicol a partir de la composición de politrimetilen éter glicol calentándola con un ácido monocarboxílico de la fórmula R-COOH, en donde R es un grupo orgánico que contiene de 6 a 40 átomos de carbono, y/o un equivalente de ácido monocarboxílico del mismo, en presencia de ácido sulfúrico para obtener un éster de politrimetilen éter glicol en bruto que contiene un éster de ácido sulfúrico residual;

(c) hidrolizar una parte sustancial del éster de ácido residual en el éster en bruto calentándolo con agua a una temperatura de 80°C a 100°C durante un tiempo suficiente para hidrolizar el éster de ácido residual derivado del ácido sulfúrico, para formar una mezcla de agua y éster de politrimetilen éter glicol;

15 (d) eliminar una parte sustancial del agua para obtener un éster de politrimetilen éter glicol sustancialmente seco que está sustancialmente libre del éster de ácido residual,

y las etapas de proceso se realizan en ausencia de un disolvente orgánico.

2. El proceso según la reivindicación 1, en donde el 1,3-propanodiol se produce mediante un proceso de fermentación usando una fuente biológica renovable.

20 3. El proceso según la reivindicación 1, en donde el ácido monocarboxílico o equivalente de ácido monocarboxílico se deriva de una fuente natural o está bio-derivado.

4. El proceso según la reivindicación 1, en donde el ácido monocarboxílico se selecciona del grupo que consiste en ácido láurico, mirístico, palmítico, esteárico, araquídico, benzoico, caprílico, erúcido, palmitoleico, pentadecanoico, heptadecanoico, nonadecanoico, linoleico, araquidónico, oleico, valérico, caproico, cáprico y 2-etilhexanoico, y mezclas de los mismos.

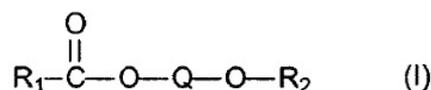
25 5. El proceso según la reivindicación 1, en donde la composición que comprende un éster de ácido monocarboxílico de un politrimetilen éter glicol comprende 50 a 100% en peso de diéster, y de 0 a 50% en peso de monoéster, en base al peso de la composición.

6. El proceso según la reivindicación 1, en donde la composición que comprende un éster de ácido monocarboxílico de un politrimetilen éter glicol comprende uno o más compuestos de la fórmula (I):



en donde Q representa el residuo de un politrimetilen éter glicol después de la extracción de los grupos hidroxilo, R₂ es H o R₃CO, y cada uno de R₁ y R₃ es individualmente un grupo orgánico cicloalifático, alifático insaturado, alifático saturado o aromático sustituido o no sustituido, que contiene de 6 a 40 átomos de carbono.

35 7. El proceso según la reivindicación 1, en donde la composición que comprende un éster de ácido monocarboxílico de un politrimetilen éter glicol consiste esencialmente en uno o más compuestos de la fórmula (I):



en donde Q representa el residuo de un politrimetilen éter glicol después de la extracción de los grupos hidroxilo, R₂ es H o R₃C(O), y cada uno de R₁ y R₃ es individualmente un grupo orgánico cicloalifático, alifático insaturado, alifático saturado, aromático sustituido o no sustituido, que contiene de 6 a 40 átomos de carbono.

40 8. El proceso según la reivindicación 1, en donde la composición que comprende un éster de ácido monocarboxílico de un politrimetilen éter glicol contiene menos de 20 ppm de azufre.

9. El proceso según la reivindicación 1, en donde la composición que comprende un éster de ácido monocarboxílico de un politrimetilen éter glicol producido en la etapa (d) se incorpora a un fluido funcional.