



PATENTE DE INVENCION  
=====

Cas 184-JP.

**223 746**

M E M O R I A   D E S C R I P T I V A

sobre:

"Procedimiento de estabilización de ésteres  
plastificantes".

=====

Solicitantes : LES USINES DE MELLE, entidad francesa,  
residente en Saint Lèger les Melle,  
Deux Sévres, Francia.

===

Para poder usarse sin inconveniente en la  
fabricación de objetos de resina plastificada, los  
plastificantes han de poder resistir, sin alteración,  
el tratamiento térmico a que se someten durante la  
5. preparación de estos objetos.

Bajo la influencia de la temperatura, en el  
seno de los plastificantes se desarrolla a menudo  
una acidez y una coloración que no dejan de tener  
inconveniente en el aspecto y en la conservación del  
10. producto fabricado con la mezcla en que aquellos entran.



A consecuencia de estas comprobaciones, se ha hecho necesario implantar, para los plastificantes, ensayos de estabilidad que dan idea de su comportamiento con respecto a la temperatura.

15. Estos ensayos se fundan en la medición de la acidez y de la coloración al cabo de un tiempo determinado de calefacción del plastificante a una temperatura elevada (generalmente entre 160 y 200°, según los ensayos).

20. Otro modo práctico de darse cuenta de la estabilidad de un plastificante, es el que se describe en "Analytical Chemistry" del 4 de noviembre de 1951, página 1692, y que consiste en calentar el plastificante, durante un cierto tiempo, a una temperatura elevada, en presencia de un papel de filtro. El examen de la coloración del papel de filtro, permite apreciar el grado de estabilidad del plastificante .

La mayor parte de los plastificantes son ésteres y se fabrican en presencia de un catalizador, ácido enérgico, tal como el ácido sulfúrico o los ácidos sulfónicos. Después de la fabricación del éster, por procedimiento continuo o discontinuo, su neutralización y los tratamientos por lavados u otros, se obtiene en general un éster plastificante que posee todas las cualidades precisas desde el punto de vista de la coloración y de las propiedades físicas y químicas, pero cuya estabilidad térmica es débil, o sea, que se colorea en alto grado bajo la influencia del calor, desarrollando una pronunciada acidez. Además, el papel usado en el ensayo antes descrito, es de una coloración

223746



muy oscura.

Se ha averiguado que esta inestabilidad se debe a la presencia de sulfato neutro de alquilo que, al elevar el éster a gran temperatura, se disocia y  
45. pone ácido sulfúrico en libertad. Este, actuando sobre el éster, provoca la aparición de productos de descomposición ácidos.

Se ha comprobado que es posible obtener un producto perfectamente estable, sometiendo adrede el  
50. éster a un tratamiento térmico, y cuidando de operar en condiciones tales que el ácido sulfúrico resultante se transforme en inofensivo. El éster así desprovisto del sulfato de alquilo disociable, se separa de los productos sulfúrico formados y queda ya estable.

De acuerdo con este invento, el tratamiento  
55. térmico ha de realizarse, bien en presencia de una solución de una sal soluble de ácido débil, especialmente carbonato sódico, o de una base alcalina, o bien en presencia de una de estas sales en estado seco,  
60. sobre todo carbonato de sodio seco, o bien en presencia de agua. En los dos primeros casos, el ácido sulfúrico se neutraliza a medida que se forma, convirtiéndose así en inofensivo. En el caso del tratamiento en presencia de agua, el ácido sulfúrico se disuelve desde su  
65. formación y se encuentra por tanto en un estado de concentración suficientemente débil para no tener acción nociva sobre el éster. A continuación se separa por decantación. El éster, después de una neutralización final, queda completamente libre de ácido.

70. En todos los casos, es indispensable asegurar



746

un contacto íntimo entre el éster y el agua o la solución alcalina, por medio de un agitador, de una bomba o de cualquier otro medio adecuado.

75. Por otra parte, el tratamiento térmico ha de prolongarse durante un tiempo mínimo, que depende de la naturaleza del plastificante a tratar, y de la temperatura.

80. Así, para el ftalato de octilo, por ejemplo, el tiempo de exposición ha de ser por lo menos de 165 minutos, si la temperatura es de 150°, de 90 minutos, si es de 160°, y de una hora, si es de 170°.

85. El producto así tratado, separado inmediatamente del agua, lavado para la eliminación del álcali disuelto, y luego secado, puede elevarse ulteriormente a una temperatura alta, sin desarrollar ya acidez ni coloración.

90. El modo de tratamiento es aplicable, en general, a todos los plastificantes fabricados por esterificación de un alcohol por un ácido, por ejemplo los ftalatos de butilo, de octilo, y de nonilo, los adipatos, el dihexanoato de glicol trietilénico, etc.

95. Para cada uno de ellos, las condiciones óptimas del par tiempo-temperatura pueden ser distintas, pero puede admitirse como regla general, que la temperatura ha de estar comprendida entre 70 y 180°, y el tiempo durante el cual se hace actuar la temperatura en combinación con los demás medios indicados, puede variar entre 30 minutos y cinco horas.

100. La aplicación del tratamiento puede hacerse en el ester terminado, es decir, separado del exceso



**223 746**

105. de alcohol, del eliminador de agua y del catalizador, o en una etapa anterior de la fabricación (por ejemplo inmediatamente después de la esterificación) en presencia de un eliminador, de agua, de catalizador y de exceso de alcohol o de ácido; conviene pues, tener en cuenta la presencia del catalizador y, dado el caso, del exceso de ácido, en el cálculo de la cantidad de agente de neutralización y/o de dilución a emplear.

110. Las indicaciones anteriores, referentes a la temperatura y al tiempo de contacto, son valederas para una operación discontinua. El tratamiento objeto de este invento, puede realizarse de modo continuo en un aparato que permita la puesta en contacto íntimo de las dos fases.

115. Los dibujos adjuntos, representan esquemáticamente y a título de ejemplo, dos dispositivos que permiten la aplicación de este invento.

120. En el caso de la fig. 1, la zona de tratamiento térmico está definida por un tubo 1, que es uno de los elementos de un cambiador de calor, cuyo segundo elemento es un tubo de calefacción 2, recorrido por el vapor en el sentido de las flechas; el tubo 1, pertenece a un circuito que comprende una bomba 3 que asegura el movimiento a gran velocidad al mismo tiempo que la turbulencia o agitación de la mezcla del ester a tratar  
125. introducido por un tubo 4, y del reactivo de tratamiento, introducido por un tubo 5, mediante la aspiración de una bomba 6 que alimenta el circuito.

130. A la salida de este circuito, con un caudal o volumen correspondiente a la alimentación, la mezcla



**223 746**

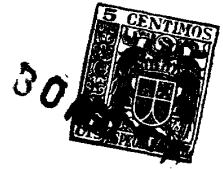
atraviesa un refrigerante 7 para dirigirse a un decantador 8 en el que el ester se separa del reactivo de tratamiento; estos productos salen respectivamente por el tubo 9 y por el tubo 10.

135. El aparato esquematizado en la fig. 2, difiere del anterior en que el circuito 1, 3 está substituído por una torre 11, repleta de cuerpos de relleno y rodeada de una envoltura o camisa de caldeo 12.

140. En el caso del tratamiento continuo y para una misma temperatura, el tiempo de permanencia en el aparato será distinto según el modo de aplicación adoptado. Este tiempo de contacto <sup>puede</sup> determinarse por aplicación de las fórmulas generales de la cinética química.

145. El modo de aplicación preferido de este invento, es aquel en que se ~~tata~~ trata el producto bruto de la esterificación y se emplea una solución de carbonato sódico que, en realidad, permite la neutralización simultánea del catalizador de esterificación, mientras que, por el empleo de agua, no podría evitarse el realizar luego una neutralización equivalente. El empleo de la sosa o de otro álcalino cáustico, es posible como antes se indica, pero tiene el inconveniente de ser delicado por el hecho de que en ciertos casos se corre el peligro de provocar parcialmente la saponificación del mismo ester plastificante. A esto se debe el que haya que conceder, finalmente, la preferencia a la técnica en que se emplea el carbonato de sodio.

155. Antes de dar ejemplos que permitan hacerse cargo del modo en que este invento puede aplicarse en la práctica, se describen a continuación los tres ensayos



de estabilidad a que se hace alusión en los ejemplos.

165. 1º.- Desarrollo de acidez: se mide la acidez inicial del ftalato en milimoléculas/litro y se hace una nueva medición despues de dos horas de calefacción a 160º.

2º.- Ensayo de coloración: la coloración del plastificante se mide con el tintómetro Lovibond, con célula de 15 cm. Se mide nuevamente despues de haber mantenido el plastificante a 180º durante 15 minutos.

170. 3º.- Ensayo con papel: se coloca durante una hora un papel de filtro en el plastificante elevado a 180º y se mide la coloración del papel, por reflexión en el tintómetro de Lovibond.

EJEMPLO 1.

175. En un recipiente cerrado y estanco, y con 100 cm<sup>3</sup> de solución de carbonato sódico al 10% se colocan 500 cm<sup>3</sup> de ftalato de octilo de las propiedades siguientes:

- ensayo de acidez: inicial, 0,27; final, 3,5,
- ensayo de coloración: inicial, 0,4 J + 0,1 R;

180. final, 4,9 J + 1,1 R; las letras "J" y "R" indican el amarillo y el rojo.

- ensayo al papel: 8,5 J + 7 R + 9 azul.

La mezcla se agita y se eleva a la temperatura de 150º durante 165 minutos.

185. Despues de este tratamiento elftalato se decanta, se lava con agua caliente y se seca por paso de aire caliente. La aplicación de los ensayos de estabilidad da entonces los resultados siguientes:

- ensayo de acidez: inicial, 0,2; final, 0,8;

190. - ensayo de coloración: inicial, 0,4 J + 0,1 R;



final, 0,4 J + 0,1 R;

- ensayo al papel: 0,6 J + 0,3 R.

EJEMPLO 2.

195. A 500 cm<sup>3</sup> del mismo ftalato de octilo del ejemplo 1, se añaden 50 cm<sup>3</sup> de sosa cáustica normal y se calienta la mezcla a 160°, agitándola, durante 90 minutos. Después de lavado con agua y secado, el ftalato da los resultados siguientes:

- ensayo de acidez: inicial, 0,14; final, 0,75;

200. - ensayo de coloración: inicial, 0,4 J + 0,1 R;  
final, 0,5 J + 0,1 R;

- ensayo al papel: 0,8 J + 0,5 R.

Se comprueba que se ha saponificado al 3,5% del ftalato de octilo empleado.

205. EJEMPLO 3.

La misma mezcla del ejemplo 1, se eleva a la temperatura de 170° y se agita durante una hora. Después de lavar con agua caliente y secar, se obtienen los resultados siguientes:

210. - Ensayo de acidez: inicial, 0,12; final, 0,8;

- ensayo de coloración: inicial, 0,5 J + 0,1 R;  
final, 0,6 J + 0,1 R;

-ensayo al papel: 0,6 J + 0,3 R.

EJEMPLO 4.

215. Elftalato de octilo a estabilizar da los ensayos siguientes:

- ensayo de acidez: inicial, 0,25; final, 5;

- ensayo de coloración: inicial, 1,7 J + 0,6 R;  
final, 15 J + 3 R;

220. - ensayo al papel: negro.



- Se mezclan 500 cm<sup>3</sup>. de este ftalato, agitando con 500 cm<sup>3</sup> de agua y el conjunto se eleva, con agitación, a 150° durante 3 horas. Al cabo de este tiempo se decanta y se seca la capa de ftalato de octilo; los
225. ensayos proporcionan entonces los resultados siguientes.
- ensayo de acidez: inicial, 0,2; final, 2,2;
  - ensayo de coloración: inicial, 1,4 J + 0,1 R; final, 2 J + 0,2 R;
  - ensayo al papel: 0,8 J + 0,3 R.

230. EJEMPLO 5.

- A la salida de un esterificador continuo, se obtiene una mezcla formada por 86% de ftalato de octilo, 13% de octanol y 1% de benceno. Se introducen 360 litros/hora de esta mezcla, a la vez que 70 litros de
235. solución de carbonato de sodio al 15%, en un circuito de 1430 litros de capacidad, mantenido a la temperatura de 175°. A la salida del circuito, el ftalato se decanta y luego se lava con agua caliente; se trata con vapor de agua en una columna de destilación, para la eliminación del alcohol y del hidrocarburo, y finalmente se
240. seca con aire caliente en una columna rellena de anillos Raschig. El ftalato así obtenido, presenta un ensayo al papel de 0,6 J + 0,2 R, mientras que si la operación de caldeo a 175°<sup>no</sup>/se hubiera realizado, el ensayo al
245. papel sería de 6 J + 3 R.

EJEMPLO 6.

- Se parte de adipato de octilo, fabricado por acción del ácido adípico sobre un exceso de octanol en presencia de ácido sulfúrico, y que presenta las características de estabilidad siguientes:
- 250.



43746

- ensayo de acidez: inicial, 0,6; final, 5,1;
  - ensayo de coloración: inicial, 21 J + 4,2 R;  
final, 22 J + 5 R;
  - ensayo al papel: negro.
255. Este ester se trata, a 170°, por un volumen igual de agua, durante 30 minutos y luego se neutraliza con carbonato de sodio, se lava y se seca. Las características se han convertido en:
- ensayo de acidez: inicial, 0,15; final, 1,75;
260. - ensayo de coloración: inicial, 15 J + 2,4 R;  
final, 15 J + 3 R;
- ensayo al papel: 6 J + 3 R.
- Si el tratamiento se prolonga 30 minutos más, estas características cambian a:
265. - ensayo de acidez: inicial, 0,5; final, 1,25;  
- ensayo de coloración: inicial, 10 J + 2 R;  
final, 10 J + 2 R.
- EJEMPLO 7.
- Se parte del producto bruto de la esterificación del anhídrido ftálico por el alcohol butílico, que
270. presenta la composición siguiente:
- ftalato de butilo: 80% en peso;
  - butanol: 20% en peso;
- esta mezcla contiene el catalizador de esterificación.
275. Si únicamente se neutraliza en frío este producto bruto de esterificación, agitando 500 cm<sup>3</sup> con 100 cm<sup>3</sup> de carbonato sódico al 10%, durante 10, minutos, después de decantación, lavado, eliminación del alcohol en exceso, y secado, se obtienen los ensayos siguientes:
280. - ensayo de acidez: inicial, 0,15; final, 4,5;



23746

30 AGO 1955

- ensayo de coloración: inicial, 0,7 J + 0,2 R;  
final, 1 J + 0,5 R;

- ensayo al papel: negro.

Si, por el contrario, de acuerdo con este  
285. invento, se tratan 500 cm<sup>3</sup> de producto de esterificación  
con 100 cm<sup>3</sup> de carbonato de sodio al 10%, durante 4  
horas, a 80°, se obtiene finalmente:

- ensayo de acidez: inicial, 0,1; final, 2;

- ensayo de coloración: inicial, 0,6 J + 0,3 R;

290. final, 0,6 J + 0,3 R;

- ensayo al papel: 1,4 J + 0,6 R.

Operando durante una hora a 130°, las caracte-  
rísticas se transforman en:

- ensayo de acidez: inicial, 0,15; final, 1,5;

295. - ensayo de coloración: inicial, 0,3 J + 0,1 R;  
final, 0,3 J + 0,1 R;

- ensayo al papel: 1 J + 0,2 R.

#### N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del  
300. invento así como la manera de realizarlo en la práctica,  
debe hacerse constar que los procedimientos anterior-  
mente indicados son susceptibles de modificaciones de  
detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.  
También se hace constar que el invento corresponde a

305. una Patente presentada en Francia con fecha 30 de septiem-  
bre de 1954, nº 677.079, acogiendo por lo tanto, a los  
beneficios que conceden los Convenios Internacionales en  
vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido  
invento y por lo que se solicita Patente de Invención

310. por 20 años en España: "Procedimiento de estabilización

223 746



de esteres plastificantes; caracterizándose por lo siguiente:

1<sup>a</sup>.- Procedimiento de estabilización de esteres plastificantes, caracterizado porque estos  
315. proceden de la esterificación de un alcohol por un ácido y contienen, en cantidades mínimas, producto de reacción del alcohol con el ácido enérgico utilizado como catalizador de esterificación y, además, por el hecho de someter el éster a un tratamiento térmico en condiciones  
320. adecuadas para transformar en inofensivo el ácido enérgico puesto en libertad por el efecto de este tratamiento, y por separarse luego del ester el ácido enérgico así liberado.

2<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado  
325. en la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado por realizarse el tratamiento térmico en presencia de agua, para que ésta diluya el ácido enérgico puesto en libertad, hasta transformarlo en inofensivo.

3<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado  
330. en la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado por realizarse el tratamiento térmico en presencia de un reactivo alcalino adecuado para fijar en forma de sal el ácido enérgico puesto en libertad, con preferencia en presencia de una sal alcalina de ácido débil, especialmente un  
335. carbonato.

4<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 3<sup>a</sup>, caracterizado por usarse la sal alcalina en estado seco o en forma de solución acuosa.

340. 5<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en



**223 746**

la reivindicación 4ª, caracterizado porque en lugar de sal alcalina se usa una solución acuosa de una base alcalina.

345. 6ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por realizarse el tratamiento térmico, con agitación, a una temperatura comprendida entre 70 y 180º y durante un período de 30 minutos a 5 horas.

350. 7ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por realizarse de modo continuo el tratamiento térmico y el aislamiento del ester tratado, introduciendo el ester y el agente de neutralización y/o de dilución del ácido enérgico en una zona mantenida a la temperatura precisa en la que se dispone para la mezcla la longitud media de recorrido correspondiente al tiempo de tratamiento a aplicar y donde se conserva la mezcla en agitación, y por enfriarse luego la mezcla tratada, separándola inmediatamente  
355. de sus componentes.  
360.

365. 8ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por aplicarse el tratamiento térmico al producto bruto de la esterificación, contando con el exceso de sustancias ácidas al determinar la cantidad de agente de neutralización y/o de dilución a aplicar.

9ª.- Procedimiento de estabilización de ésteres plastificantes; tal y como queda substancial-

223 746

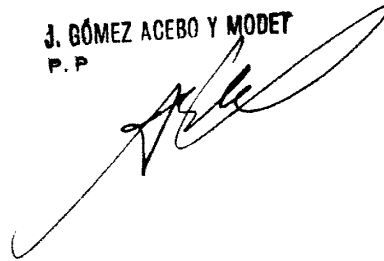


370. mente descrito en la presente memoria que consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 AGO. 1955

LES USINES DE MELLE.

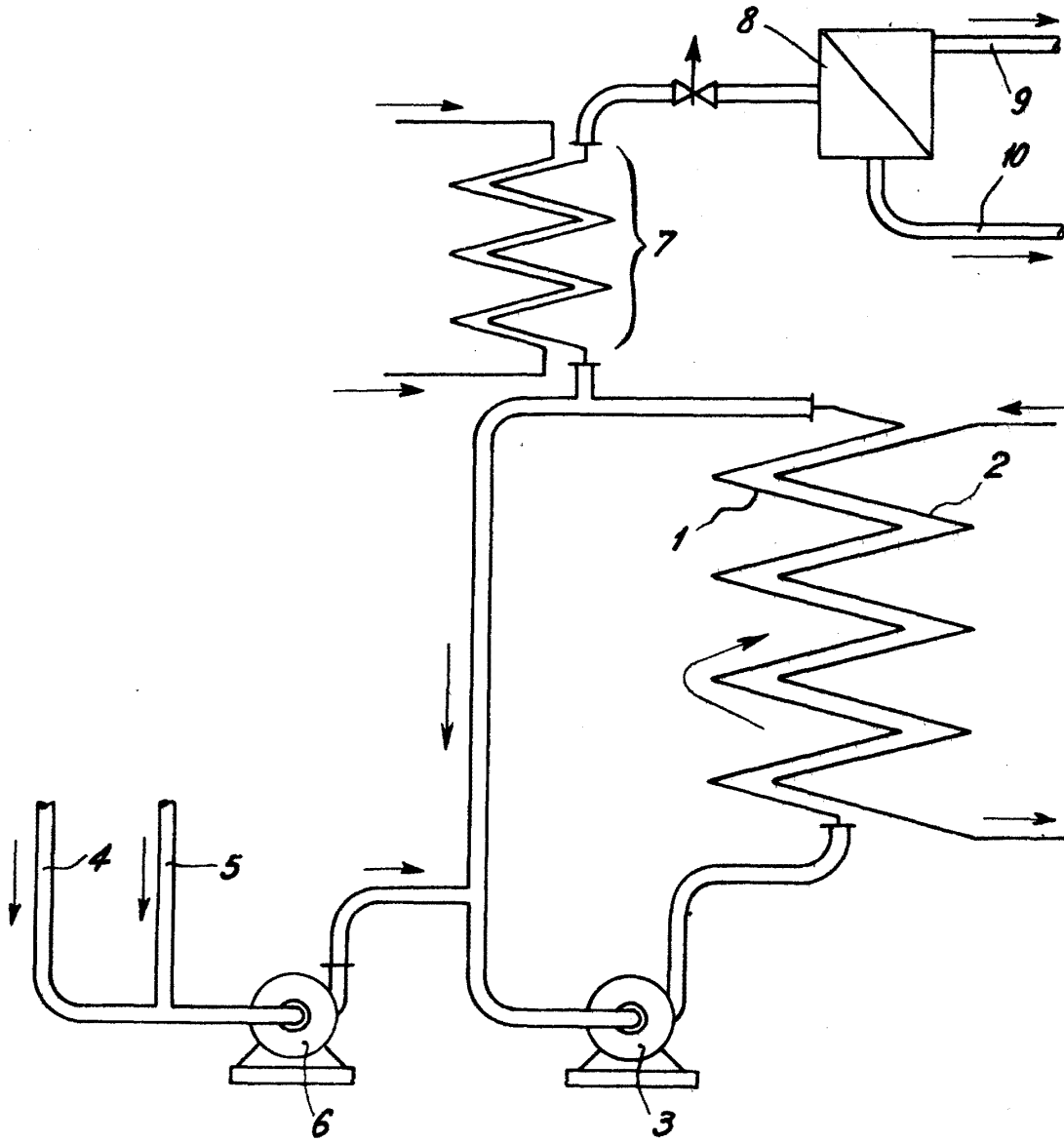
J. GÓMEZ ACEBO Y MODET  
P. P.





73746

Fig. 1



Madrid, 30 AGO. 1955

J. GÓMEZ ACEBO Y CA  
P. P.

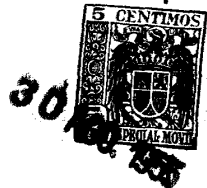
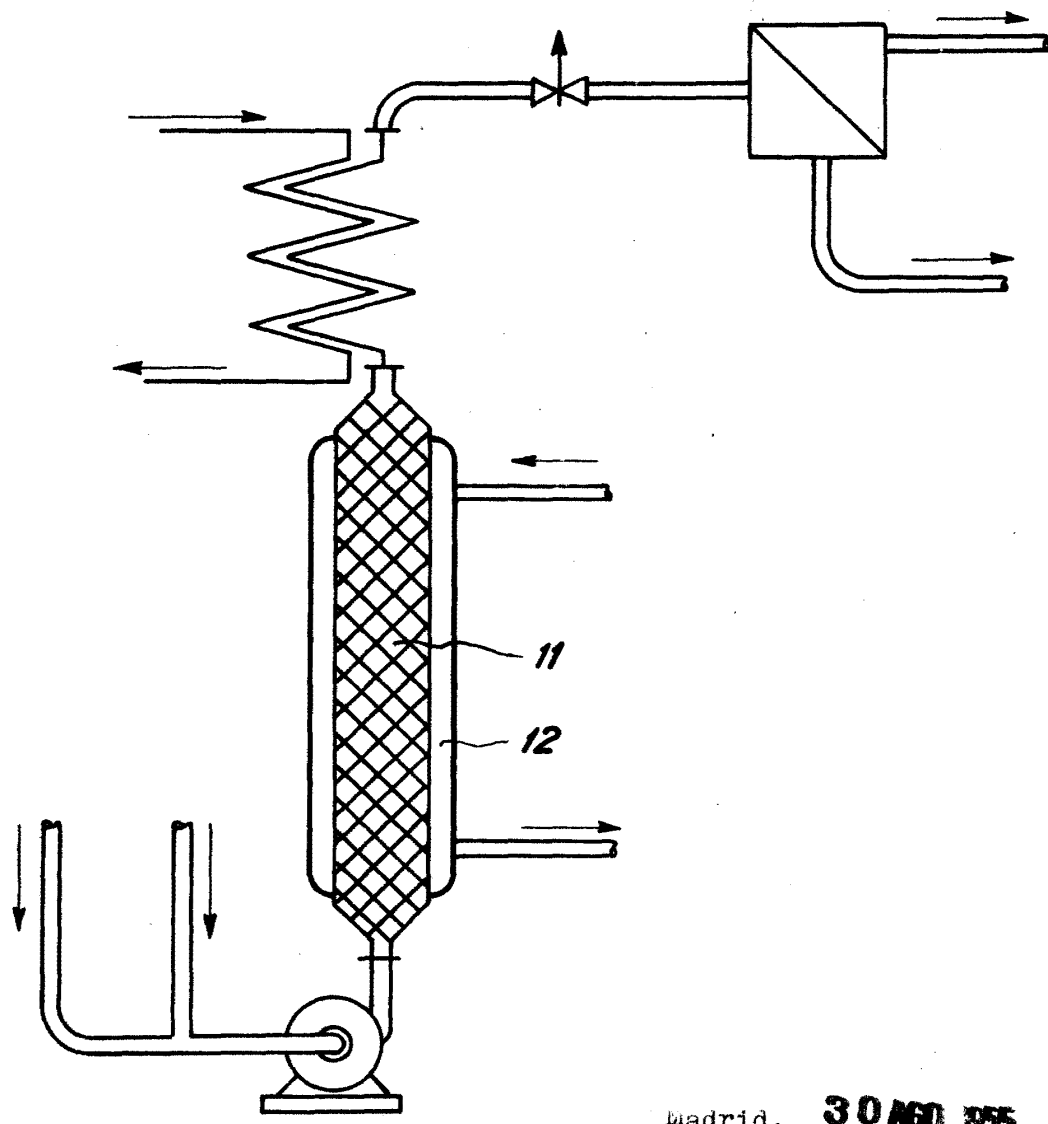


Fig. 2

**223 746**



Madrid, **30 AGO 1955**

**J. GÓMEZ ACERO Y MORET**  
P. P.