

P.- 19.748

Nº 49.599 E.U.A. Núm.
721.354-Case 1638



2590.3

259018

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de MONSANTO CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 1700 South Second Street, St. Louis, Missouri, Estados Unidos de América, por :

" UN METODO DE ESTERIFICACION "

Esta invencion se refiere a un nuevo procedimiento para la esterificacion adicional de esteres ácidos de ácidos policarboxílicos orgánicos por la reaccion de dichos esteres ácidos con olefinas que contienen cinco o más átomos de carbono.

5

Es sabido que los esteres ácidos y neutros de ácidos policarboxílicos orgánicos pueden prepararse por reaccion de ácidos policarboxílicos orgánicos con las olefinas inferiores, tales como etileno, propilenos, y butilenos.

10

Aunque hay indicaciones en la literatura antigua según las



5 cuales las olefinas altas que contienen cinco o más átomos
de carbono pueden reaccionar también con ácidos policarbo-
xílicos orgánicos para dar esteres neutros o ácidos, noso-
tros hemos encontrado, por el contrario, que, en general,
los ácidos policarboxílicos orgánicos no reaccionan con di-
10 chas olefinas altas para producir, en escala práctica, un
ester neutro del ácido policarboxílico orgánico ni tampoco
un ester ácido del ácido policarboxílico. Además hemos en-
contrado también que las olefinas que contienen cinco o más
15 átomos de carbono no reaccionan en escala práctica con es-
teres ácidos de ácidos policarboxílicos orgánicos que contengan
grupos ester secundarios con cuatro o más átomos de car-
bono, es decir, grupos ester del tipo que derivaría de la
esterificación de un grupo ácido carboxílico con un alcohol
20 secundario de cuatro o más átomos de carbono. Esto es parti-
cularmente importante teniendo en cuenta el hecho de que la
reaccion entre una olefina y un grupo ácido carboxílico, en
los casos en que hay reaccion para formar un ester, da como
resultado un grupo ester secundario y nunca un grupo ester
primario.

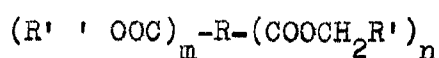
Es un objeto de esta invencion proporcionar un mé-
todo por el cual puede hacerse reaccionar una olefina que
contenga cinco o más átomos de carbono con esteres ácidos de
ácidos policarboxílicos orgánicos. Otro objeto de esta inven-
25 cion es proporcionar un método por el cual los esteres de
ácidos policarboxílicos orgánicos que contienen grupos ester
de cinco o más átomos de carbono pueden producirse por la reac-
cion de una olefina y esteres ácidos de los mencionados áci-
dos policarboxílicos orgánicos. También es un objeto de esta
30 invencion proporcionar nuevos esteres de ácidos policarboxí-



licos, cuyos esteres contienen grupos ester primarios y secundarios.

Hemos descubierto que los esteres ácidos de ácidos policarboxílicos que tienen por lo menos un grupo ester primario con cuatro o más átomos de carbono, pueden esterificarse nuevamente con olefinas que contengan cinco o más átomos de carbono y que la presencia de un grupo ester primario, por lo menos, de este tipo, es necesaria para esterificar los grupos de ácido carboxílico restantes con olefinas que contienen cinco o más átomos de carbono. Así, por ejemplo, mientras que un octeno y ácido ftálico o anhídrido ftálico no pueden hacerse reaccionar juntos directamente para dar ftalato de dioctilo o un ftalato ácido de octilo, pueden prepararse ahora un ftalato de dioctilo por reacción de ácido ftálico o anhídrido ftálico y un alcohol octílico primario para producir un ftalato ácido de octilo primario, y posteriormente, dicho ftalato ácido de octilo puede hacerse reaccionar con un octeno de acuerdo con esta invención, por tanto, ahora es posible, gracias a nuestra invención, sustituir una mitad del alcohol octílico normalmente utilizando en los procesos para la producción de ftalato de dioctilo, por olefina, relativamente barata. Dicho en términos generales, mediante nuestra invención, pueden sustituirse los alcoholes normalmente usados en los procesos de esterificación, por olefina, relativamente barata, para la esterificación adicional de esteres ácidos de ácidos policarboxílicos.

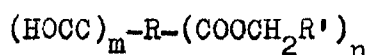
De acuerdo con esta invención, se preparan compuestos de fórmula



donde m es uno o un número entero mayor de uno n es uno o un

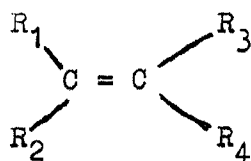


número entero mayor que uno, R es un radical orgánico, R' es un radical alifático que contiene por lo menos tres átomos de carbono y R'' es un grupo alifático que contiene por lo menos cinco átomos de carbono según puede derivar de un alcohol secundario que contenga cinco o más átomos de carbono, haciendo reaccionar (1) un ester ácido de un ácido policarboxílico orgánico que tiene la fórmula



donde m es uno o un número entero mayor de uno, n es uno o un número entero mayor de uno, R es un radical orgánico y preferiblemente un radical hidrocarbonado exento de insaturación olefínica y acetilénica que contiene de dos a catorce átomos de carbono, tal como etileno, butileno, hexileno, fenileno, toluileno, naftoleno, etc., y R' es un radical alifático que contiene por lo menos tres átomos de carbono preferiblemente un radical hidrocarbonado alifático que contiene por lo menos tres átomos de carbono, pero no más de veinte, con (2) olefinas insaturadas mono-etilénicamente, que contienen, por lo menos, cinco átomos de carbono y poseen la fórmula

20



donde R₁, R₂, R₃ y R₄ se escogen entre hidrógeno y radicales alifáticos, por lo menos uno de los R₁, R₂, R₃ y R₄ es hidrógeno, y el total de los átomos de carbono de R₁, R₂, R₃ y R₄ es por lo menos tres. Preferiblemente, las olefinas son las que contienen de cinco a veinte átomos de carbono, con la estructura

25
30

donde x es un entero de cero a nueve y donde R₅ es un radical

259018



hidrocarbonado alifático que contiene de tres a diez y ocho átomos de carbono.

Como ilustrativos de olefinas que pueden utilizarse, estan: pentano-1, pentano-2, 3-metil-buteno-1, 3-metil-buteno
5 -2, hexeno-1, hexeno-2, hexeno-3, 4-metil-penteno-1, 4-metil-penteno-2, 3,3-dimetil-buteno-1, hepteno-1, hepteno-2, 3-etil-penteno-1, octeno-1, octeno-2, octeno-3, 4-metil-hepteno-1, noneno-1, noneno-2, noneno-3, 2,6-dimetil-hepteno-3, 4,6-dimetil-hepteno-1, deceno-1, deceno-2, deceno-4, undeceno-1, undeceno-2, dodeceno-1, dodeceno-2, 4,6,8-trimetil-noneno-1, 4,6,8-trimetil-noneno-2, tetradeceno-1, tetradeceno-2, octadeceno-1, octadeceno-9, y análogos, así como polímeros olefínicos insaturados mono-etilénicamente, tales como dímeros de propileno (olefinas 6 carbonos), trímeros de propileno (olefinas de 9 carbonos), tetrámeros de propileno (olefinas de 12 carbonos), pentámeros de propileno (olefinas de 15 carbonos), y análogos. Aun cuando el reaccionante olefínico de esta invención puede emplearse en cantidad sustancialmente de m moles por proporción molecular del ester parcial del ácido policarboxílico de esta invención, donde m es el número de grupos carboxilo libres en dicho ester parcial, se obtienen resultados óptimos empleando un exceso molar de 10 a 100 % del mismo. La olefina que se utiliza puede estar mezclada con un alcano saturado o con otros hidrocarburos, tales como benceno, tolueno, xileno y análogos que, por ejemplo, sería el tipo de mezcla hidrocarbonada obtenida a partir de una corriente gaseosa que entra en una unidad de craquing en una planta de gasolina. Igualmente, pueden utilizarse como medio de reacción disolventes inertes tales como benceno, tolueno, xileno y otros hidrocarburos.

259018



Tal como se practica en la actualidad, el cra-
quing catalítico de los hidrocarburos de petroleo da una
mezcla de materiales que se fraccionan generalmente en va-
rias fracciones, incluyendo las fracciones hidrocarbonadas
5 más ligeras o de punto de ebullicion más bajo, tales como
los hidrocarburos normalmente gaseosos, gasolina, querose-
no, etc, e incluyendo una fraccion destilada que hierve
por encima de unos 300° C. y una fraccion de colas. La frac-
cion de destilado que hierve por encima de 300° C. se co-
10 noce generalmente con el nombre de "aceite de ciclo" porque
la totalidad o parte de esta fraccion se suele reciclar a
la operacion de craquing. La fraccion de fondos se denomina
usualmente "aceite de lodos", porque generalmente contiene
algo de catalizador arrastrado. Si, en lugar de retornarlos
15 a la operacion de craquing catalítico, el aceite de ciclo y
el aceite de lodos, bien sea por separado o bien mezclados,
se someten a craquing térmico, se produce una mezcla de
olefinas que contiene generalmente de cinco a diez y ocho
átomos de carbono y otros materiales, cuya mezcla puede
20 utilizarse en el procedimiento de esta invencion, bien sea
como mezcla o bien después de fraccionamiento, de manera
que proporcione fracciones predominantes en olefinas, que
se diferencien entre sí en no más de unos tres átomos de
carbono. Como el aceite de ciclo y el aceite de lodos con-
25 tienen varios componentes aromáticos que serían diluyentes
en el método de esta invencion, es preferible que el aceite
de ciclo y el aceite de lodos se desaromaticen antes o des-
pués del craquing térmico, mejor antes, de manera que re-
sulte más eficaz el uso de la instalacion de craquing tér-
30 mico. La desaromatizacion puede realizarse por cualquier

259018



método conveniente como, por ejemplo, por extracción con disolvente con furfural u otros disolventes selectivos aromáticos.

Son ejemplos no limitativos de esteres ácidos

5 adecuados para uso en el método de esta invención : succinato ácido de butilo n, succinato ácido de isobutilo, succinato ácido de amilo n, succinato ácido de iso-octilo, succinato ácido de laurilo, dimetilsuccinato ácido de is-

10 camilo, dietilsuccinato ácido de hexilo n, succinato ácido de octadecilo n, glutarato ácido de 2-etilhexilo, glutarato ácido de decilo n, adipato ácido de amilo n, adipato ácido de undecilo n, adipato ácido de nonilo n, pimelato ácido de butilo n, pimelato ácido de isooctilo, suberato ácido de octilo n, sebacato ácido de isobutilo, sebacato ácido de 4-

15 metil-pentilo-n, ester monobutilico n de ciclohexano-1, ácido 4-dicarboxílico, esteres de dibutilo n, de ácido cítrico, 2-octil esteres de octilo n de ácido cítrico, ftalato ácido de butilo n, ftalato de hexilo n, ftalato ácido de octilo n, ftalato ácido de 2-etil-hexilo, ftalato ácido de iso-octilo,

20 ftalato ácido de iso-nonilo, ftalato ácido de isodecilo, ftalato ácido de isododecilo, ftalato ácido de tridecilo, ftalato ácido de laurilo, ftalato ácido de octadecilo n, ftalato ácido de nonilo n, tereftalato ácido de isoamilo, tereftalato ácido de dodecilo n, isoftalato ácido de octilo n, isoftalato ácido de laurilo, dihidrotereftalato ácido de hexilo n,

25 tetrahidroisoftalato ácido de octilo n, dicloroftalato ácido de butilo n, tetracloroftalato ácido de 2-etilhexilo, esteres ácidos de octilo n de ácidos naftaleno policarboxílicos, esteres mono y di-butilo n de ácido trimésico, 2-octil esteres de

30 butilo n de ácido trimésico, ester di-hexilo n de ácido malo-

259018



fánico, ester ácido de di(octilo n) de ácido trimelítico, esteres tetra- y penta-butilo n de ácido melítico, semies-
ter de octilo n de ácido antraceno dicarboxílico y análogos.

5 En general, es necesario emplear un catalizador
en el método de nuestra invención y suelen ser catalizadores
convenientes los compuestos de tipo ácido Lewis. Ejemplos
no limitativos de tales compuestos de tipo ácido Lewis son
BF₃, HClO₄, ZnCl₂, (anhidro), ácido sulfúrico (100 %), HCl,
TiCl₄, SnCl₄, H₃PO₄, H₃PO₄, BF₃, BCl₃, HI, I₂, H₃PO₄ · P₂O₅,
10 HF, ácido p-tolueno sulfónico FSO₃H, H₂SiF₆, HBF₃OR (don-
de R es un grupo alquilo), HBF₂(OH)₂, etc. AlCl₃ es un ejem-
plo de aquellos compuestos de tipo ácido Lewis que reaccio-
narían por sí mismos con un grupo carboxílico y por tanto no
son adecuados para uso como catalizador para este tipo de
15 reacción. De los catalizadores anteriores, el HClO₄ es parti-
cularmente notable porque se necesitan cantidades muy peque-
ñas para favorecer los rendimientos elevados en el proceso
de esta invención.

20 Según un aspecto de esta invención, cuando se em-
plea BF₃ como catalizador, puede utilizarse cualquier canti-
dad catalítica de trifluoruro de boro; sin embargo, es pre-
ferible emplear aproximadamente de 10 a 25 gramos de BF₃ por
proporción gramo-molecular de ester parcial reaccionante de
esta invención. El trifluoruro de boro puede añadirse al sis-
25 tema reaccionante de diversas maneras; por ejemplo, como gas;
en forma de compuesto de adición con el ester parcial reac-
cionante de esta invención u otro ácido carboxílico; como
compuesto de adición con un ester de peso molecular bajo;
como compuesto de adición con un ester tal como éter dime-
30 tílico, éter dietílico, éter dipropílico, éter etilbutílico,

253313



todos los cuales son compuestos de adición bien conocidos en esta técnica. Los compuestos de adición BF_3 y un éter dialquilo, donde los grupos alquilo son iguales o diferentes, dan resultados óptimos.

5 En general, el proceso de esta invención puede realizarse a cualquier temperatura superior al punto de congelación de la reacción hasta unos 145°C . Sin embargo, es preferible emplear temperaturas entre 70 y 90°C , aproximadamente, para reducir al mínimo el desproporcionamiento del semiester. También es preferible que la presión
10 dentro de la zona de reacción sea tal que origine un reflujo continuo de olefina a la temperatura de reacción empleada. Trabajando de esta manera, los reaccionantes se mantienen secos, lo cual contribuye a asegurar rendimientos
15 máximos. En lugar de esto, puede añadirse un disolvente inerte, por ejemplo, benceno o tolueno, y mantenerle bajo reflujo para eliminar el agua que pueda haber presente.

 Los siguientes ejemplos son ilustrativos del procedimiento de esta invención. En cada ejemplo, a no ser que
20 se indique otra cosa, todas las partes se refieren a peso y la vasija de reacción está equipada con un termómetro, agitador, refrigerante de reflujo y medios para la introducción de los reaccionantes.

Ejemplo 1.

25 La vasija de reacción se carga con 74 partes, aproximadamente de anhídrido ftalático y 65 partes aproximadamente de 2-etilhexanol que se calientan a unos 118°C . durante un periodo de 18 minutos. La masa se calienta después a unos 103°C . durante 52 minutos, aproximadamente, para preparar
30 ftalato ácido de 2-etil-hexido, al cual se añaden aproximada-

25003



mente 85 partes de 1-octeno. Esta mezcla de reaccion se ca-
lienta durante unos 25 minutos a 76° C, aproximadamente y
se añaden 20 partes en peso de compuesto de adición trifluo-
ruro de boro-éter diétilico (que contiene aproximadamente
5 44 % en peso de BF_3) como catalizador. La masa caliente des-
pués a 76-79° C., aproximadamente, durante unas 10 horas y
luego se filtra. El filtrado se mezcla con unas 100 partes
de agua y se agita durante 10 minutos a 60-65° C. La capa
orgánica se separa de la capa acuosa, se mezcla con 150 par-
10 tes de agua que contienen 6,2 partes en volúmen de lejía
acuosa al 50 % y se agita durante unos 10 minutos a 60-65°
C. La capa orgánica se separa de la capa acuosa y se lava
sucesivamente con dos porciones de 100 partes de agua a 60-
65° C. El líquido orgánico lavado se somete a destilacion
15 en vacío para eliminar los componentes volátiles. El resi-
duo, 148,2 partes en peso, es 2-octilftalato de 2-etil-he-
xilo que tiene un peso específico a 25° C. de 0,978 y un
 n_D^{25} de 1,4836.

Ejemplo 2:

20 Se carga la vasija de reaccion con 74 partes, apro-
ximadamente, de anhídrido ftálico y 65 partes, aproximadamen-
te de alcohol 2-etilhexílico, que se calientan a unos 125° C.
durante un periodo de unas dos horas, añadiendo después apro-
ximadamente 105 partes de deceno-1. La mezcla de ester ácido
25 y olefina se calienta aproximadamente a 70-75° C. y luego se
agregan unas 5 partes aproximadamente de ácido perclórico de
72 %, como catalizador. Después de terminada la adición del
catalizador, se calienta la masa a unos 75-80° C., y a pre-
sion de 95-115 mm. de Hg absoluta durante unas 12 horas; lue-
30 go se enfría a 0° C., aproximadamente, y se filtra para sepa-

259018



rar cualquier material de partida que pueda haber quedado sin reaccionar. Sobre el filtrado se agregan luego aproximadamente 120 partes de agua y la mezcla se agita durante 5 minutos a 65-70° C. La capa orgánica se separa de la capa acuosa, se mezcla con unas 100 partes de agua que contienen 7,7 partes en volúmen de lejía acuosa al 50 %, y se agita durante unos 10 minutos a 70-75° C. La capa orgánica líquida se separa y se lava con dos porciones sucesivas de 100 partes de agua a 65-75° C. y los lavados acuosos se tiran. El líquido orgánico lavado se somete después a destilación en vacío para eliminar los componentes volátiles. El residuo orgánico, aproximadamente 138,1 partes en peso, es ftalato de 2-decil-2-etilhexilo, que tiene un peso específico de 0,978 a 25° C. y un n_D^{25} de 1,434. El rendimiento de ftalato de 2-decil-2-etilhexilo, calculado sobre ftalato ácido de 2-etilhexilo, es de 90,8 %.

Ejemplo 3.

Se carga la vasija de reacción con unas 74 partes de anhídrido ftálico y unas 37 partes de alcohol butílico n. La masa se calienta a unos 126° C. durante un periodo de 15 minutos y luego se calienta durante 45 minutos, aproximadamente a unos 118° C. Sobre el ftalato ácido de butilo n obtenido se añaden aproximadamente 85 partes de caprileno (que es una mezcla de octeno-1 y octeno-2 en una relación ponderal de aproximadamente 40 : 60) y aproximadamente 44 partes de benceno. Sobre esta masa se añaden 20 partes, aproximadamente de compuesto de adición trifluoruro de boro-éter diétilico (que contiene 44 % en peso de BF_3) y se calienta la masa a 78-80° C. durante unas 10 horas. La masa se enfría a 15° C. aproximadamente y se añaden unas 100 partes de

259018



agua, agitando la masa durante un minuto, aproximadamente, a 60-65° C. La capa orgánica se separa de la capa acuosa, se mezcla con 100 partes aproximadamente de agua que contienen aproximadamente 12 partes en volumen de lejía acuosa al 50 %, y se agita durante unos 15 minutos a 60-65° C. La capa orgánica se separa de la capa acuosa y se lava sucesivamente con dos porciones de 100 partes de agua a 65-70° C. El líquido orgánico lavado se seca después y se somete a destilación en vacío para eliminar los componentes volátiles. El residuo, aproximadamente 132 partes en peso, es una mezcla de 3-octilftalato de butilo n y 2-octilftalato de butilo n. El rendimiento de dicha mezcla de esteres es 95,7 % calculado sobre el ftalato de ácido butilo n.

Ejemplo 4.

De la misma manera descrita en los Ejemplos 1-3, se hace reaccionar succinato ácido de butilo n, preparado a partir de unas 50 partes de anhídrido succínico y unas 37 partes de alcohol butílico n, con unas 85 partes de octeno-1 en presencia de unas 20 partes de compuesto de adición BF_3 -éter dietílico, y el producto de reacción se separa y purifica, para producir unas 105 partes de succinato de 2-octilbutilo n, que tiene un peso específico de 0,929 a 25°C. y un n_D^{25} de 1,4338.

Ejemplo 5.

De la misma manera descrita en los ejemplos 1-3, se hace reaccionar ftalato ácido de decilo, preparado a partir de unas 74 partes de anhídrido ftálico y unas 79 partes de alcohol isodecílico (producido por el procedimiento oxo), con unas 105 partes de deceno-1, en presencia de unas 70 partes de compuesto de adición BF_3 -éter dietílico y el producto

259018



de reaccion se separa y purifica, resultando 2-decilftalato de isodecilo, compuesto nuevo, que tiene un peso específico de 0,967 a 25° C. y un n_D^{25} de 1,480.

Ejemplo 6.

5 De la misma manera que en los Ejemplos 1-3, se hace reaccionar ftalato ácido de butilo n, preparado a partir de anhídrido ftálico, y alcohol butílico n, con dodeceno-1 en presencia de 5 partes de H_2SO_4 100 %, y el producto de reaccion se separa y purifica obteniéndose 2-dodecilftalato de butilo-n.

Ejemplo 7.

15 De la misma manera que en los Ejemplos 1-3, se hace reaccionar ftalato ácido de butilo n, preparado a partir de unas 148 partes de anhídrido ftálico y unas 74 partes de alcohol butílico n, con unas 210 partes de deceno-1 en presencia de una parte, aproximadamente, de $HClO_4$ de 72 %, y el producto de reaccion se separa y purifica, obteniéndose un elevado rendimiento de 2-decil-ftalato de butilo -n.

Ejemplo 8.

20 De la misma manera que en los Ejemplos 1-3, se hace reaccionar piromelitato diácido de dibutilo n, preparado a partir de unas 109 partes de dianhídrido piromelítico y unas 148 partes de alcohol butílico n, con unas 170 partes de octeno-1 en presencia de unas 20 partes de compuesto de adición BF_3 -éter dietílico y el producto de reaccion se separa y purifica, obteniéndose unas 248 partes de piromelitato de di-2-octil-dibutilo n, que tiene un peso específico de 1,080 a 25° C., y un n_D^{25} de 1,483.

Ejemplo 9.

30 Del mismo modo que en los Ejemplos 1-3, se hace

259018



reaccionar ftalato ácido de butilo n con pentano-2, en presencia de ácido perclórico, y el producto de reacción se separa y purifica, para producir, con rendimiento elevado, una mezcla de 2-pentilftalato de butilo n y 3-pentilftalato de butilo n, la cual tiene un peso específico de 1,037 a 25° C. y un n_D^{25} de 1.433.

Ejemplo 10.

Del mismo modo que en los Ejemplos 1-3, se hace reaccionar ftalato ácido de tridecilo, preparado a partir de anhídrido ftálico y alcohol tridecílico obtenido por el procedimiento oxo, con penteno-2, en presencia de compuesto de adición BF_3 -éter dietílico, y el producto de reacción se separa y purifica, obteniéndose una mezcla de ftalato de 3-pentil tridecilo y ftalato de 2-pentil tridecilo.

Ejemplo 11.

En una vasija de reacción adecuada, provista de un colector corriente Dean y Stark, para la separación de agua, se agrega alcohol butílico n, ácido adípico y una pequeña cantidad de ácido sulfúrico de 78 %. Se calienta la mezcla a 125-130° C., mientras se elimina agua de esterificación por medio del azeotropo butanol-agua, obteniéndose adipato ácido de butilo n. Se añade octeno-1 y una pequeña cantidad de ácido perclórico de 72 %, y se calienta la mezcla a 135-145° C., aproximadamente, durante unas 12 horas. El producto de reacción se separa después y se purifica del modo corriente, resultando un elevado rendimiento de 2-octil-adipato de butilo n.

Ejemplo 12.

Del mismo modo que en los Ejemplos 1-3, se hacen reaccionar unas 100 partes de isoftalato ácido de butilo n con unas 77 partes de octeno-1 en presencia de 15 partes de

259018



compuesto de adición BF_3 -éter dietílico, y el producto de reacción se separa y purifica obteniéndose unas 139 partes de 2-octilisoftalato de butilo n que tiene un peso específico de 1,001 a 25° C. y un n_D^{25} de 1,2676.

5 Ejemplo 13.

Del mismo modo descrito en los Ejemplos 1-3, se hace reaccionar ftalato ácido de butilo n en presencia de compuesto de adición BF_3 -éter dietílico con una mezcla de olefinas obtenida por la tripolimerización de propileno y que contiene predominantemente nueve átomos de carbono, y el producto de reacción se separa y purifica, obteniéndose una mezcla de ftalatos de nonilo-secundario y butilo n con un peso específico de 0,970 a 25° C. y un n_D^{25} de 1,486.

10 Ejemplo 14.

Del mismo modo descrito en los ejemplos 1-3, se hace reaccionar tetra-cloroftalato ácido de butilo n con octeno-1 en presencia de HClO_4 de 72 % y el producto de reacción se separa y purifica, obteniéndose 2-octiltetra-cloroftalato de butilo n con elevado rendimiento.

15 Ejemplo 15.

Del mismo modo que en los Ejemplos 1-3, se calienta sébacato ácido de butilo n con dodeceno-1 en presencia de HClO_4 de 72 % a 135-145° C., aproximadamente, durante unas 12 horas. Después de separación y purificación de la masa de reacción queda 2-dodecilsébacato de butilo n con elevado rendimiento.

20 Ejemplo 16.

Se repite el procedimiento del Ejemplo 13, excepto que la olefina utilizada es una mezcla de alfa-olefinas que contienen predominantemente 15 átomos de carbono. Se obtiene

30



un rendimiento sustancial de 2-pentadecilftalato de butilo n.

Ejemplo 17.

5 Del mismo modo que en los Ejemplos 1-3, se hace reaccionar ftalato ácido de butilo n con octadeceno-1 en presencia de compuesto de adición BF_3 -éter dietílico, y el producto de reacción se separa y se purifica, obteniéndose un rendimiento sustancial de 2-octadecil ftalato de butilo n.

Ejemplo 18.

10 Del mismo modo que en los Ejemplos 1-3 se hace reaccionar ftalato ácido de butilo n con octeno-1 en presencia de una pequeña cantidad de cloruro de cinc anhidro, y el producto de reacción se separa y se purifica, obteniéndose un rendimiento sustancial de 2-octilftalato de butilo n.

15 Los reaccionantes hidrocarbonados olefínicos que pueden emplearse en el procedimiento de esta invención pueden cargarse como olefina individual, prácticamente pura, según se ha indicado en algunos de los ejemplos anteriores, o pueden cargarse en forma de una mezcla de componentes olefínicos que tienen las longitudes de cadena molecular requeridas. Pueden obtenerse hidrocarburos olefínicos de estas características a partir de cualquier fuente conveniente pero lo más adecuado es obtenerlas en fracciones olefínicas de producto de petróleo craquinizados térmicamente y/o cata-
20 líticamente. Son particularmente adecuadas las fracciones olefínicas que hierven a la presión atmosférica entre los límites de 165° C. y 225° C., aproximadamente, incluyendo producto polímeros olefínicos que hierven dentro de estos límites y formados por la polimerización catalítica o térmica de
30

259018



monómeros de peso molecular bajo, tal como monómeros que contienen de 2 a 4 átomos por molécula, aproximadamente.

Ejemplo 19.

5 En la vasija de reaccion que contiene 111 partes de ftalato ácido de butilo n, se añaden aproximadamente 115 partes de una mezcla de olefinas esencialmente insaturadas mono-etilénicamente, que contienen de 10 a 12 átomos de carbono, con punto de ebullicion a 100 mm. Hg. de 108-153° C., un peso específico a 20°/4° de 0,753 y un n_D^{25} de 1,427. La mezcla de ftalato ácido de butilo-olefina se calienta a unos 80-85° C. y luego se añade como catalizador aproximadamente 20 partes de complejo de adición BF_3 -éter dietílico. Después de terminada la adición de catalizador, se calienta la masa a unos 80-85° C, durante unas 10 horas, luego se enfría a unos 10° C. y se filtra para eliminar cualquier material de partida que no haya reaccionado. El filtrado se mezcla con 150 partes, aproximadamente, de agua y se agita durante unos 10 minutos a 65-70° C. La capa orgánica se separa de la capa acuosa, se mezcla con 150 partes, aproximadamente de agua que contengan 7,8 partes en volúmen de lejía acuosa al 50 % y se agita durante unos 10 minutos a 65-70° C. La capa líquida orgánica se separa y se lava con dos porciones sucesivas de 150 partes de agua a 65-70° C. y los lavados acuosos se tiran. El líquido orgánico lavado se somete después a destilacion en vacío para eliminar los componentes volátiles. El residuo, que tiene un peso específico a 20°/4° de 0,978 y un n_D^{25} de 1,4810, representa un rendimiento de 92,6 % con relacion al ftalato ácido de butilo empleado, y está constituido por una mezcla de ftalatos de alquilo secundario y butilo n en la que los radicales al-

10

15

20

25

30



quilo secundario contienen 10, 11 y 12 átomos de carbono. Esta mezcla de esterés ftalato, tal como se prepara en este ejemplo, se utilizó como plastificante en el Ejemplo 21.

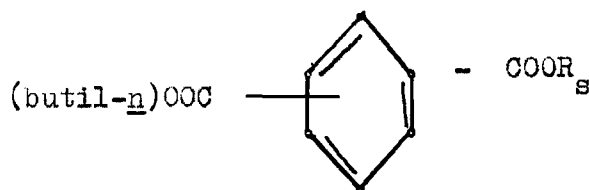
Ejemplo 20.

5 En la vasija de reacción que contiene 111 partes de ftalato ácido de butilo n se agregan aproximadamente 136 partes de una mezcla de olefinas esencialmente insaturadas monoetilénicamente que contienen de 10 a 16 átomos de carbono, con un punto de ebullición de 165° C. a la presión atmosférica a 185° C. a 52 mm. Hg, un peso específico de 0,7635 a 20°/4° y un n_D^{25} de 1,4339. La mezcla de ftalato ácido de butilo-olefina se calienta a unos 85-90° C. y luego se añaden como catalizador, unas 20 partes de complejo de adición BF₃-éter dietílico. Después de terminada la adición de catalizador, se calienta la masa a unos 85-90° C. durante unas 14 ho-
10 ras, luego se enfría a 10° C., aproximadamente, y se filtra para separar cualquier material de partida que haya quedado sin reaccionar. El filtrado se mezcla con 150 partes, aproximadamente, de agua y se agita durante unos 10 minutos a 65-
15 70° C. La capa orgánica se separa de la capa acuosa, se mezcla con 150 partes, aproximadamente, de agua que contienen 7,8 partes en volumen de lejía acuosa al 50 % y se agita durante unos 10 minutos a 65-70° C. La capa líquida orgánica se separa y se lava con dos porciones sucesivas de 150 partes de agua a 65-70° C. y los lavados acuosos se tiran. El
20 líquido orgánico lavado se somete después a destilación en vacío para eliminar los componentes volátiles. El residuo que tiene un peso específico de 0,962 a 20°/4° y un n_D^{25} de 1,476, representa un rendimiento de 90,1 % con relación al ftalato
25 ácido de butilo usado, y es una mezcla de ftalatos de alqui-
30



lo secundario y butilo n en la que los radicales alquilo secundario contienen 10, 11, 12, 13, 15 y 16 átomos de carbono. Esta mezcla de esteres ftalato, tal como se prepara en este ejemplo, se utilizó como plastificante en el ejemplo 22.

Ciertos esteres ftalato preparados de acuerdo con el método de nuestra invencion, se ha encontrado que son útiles como plastificantes para resinas de poli (cloruro de vinilo), particularmente los esteres ftalato que tienen la estructura



donde el grupo ester butilo n puede ser orto, para o meta con relacion al grupo ester-COOR_s y R_s es un grupo alquilo secundario que contiene de 9 a 20 átomos de carbono, tal como 2-decilo, 3-decilo, 3-undecilo, 4-undecilo, 2-dodecilo, 3-dodecilo, 5-dodecilo, 2-tridecilo, 3-tridecilo, 3-tetradecilo, 2-pentadecilo, 5-pentadecilo, 2-hexadecilo, 3-hexadecilo, 2-heptildecilo, 2-octadecilo, 5-cotadecilo, 2-nondecilo y 2-sicosilo.

En los casos en que se empleen estos esteres ftalato como plastificante para resinas de poli (cloruro de vinilo) pueden utilizarse a una concentracion comprendidas entre unas 20 partes en peso y unas 300 partes en peso por 100 partes en peso de resina de poli (cloruro de vinilo).

La "resina de poli (cloruro de vinilo)" se entiende que abarca poli (cloruro de vinilo), copolimeros de cloru-



259018

ro de vinilo y composiciones que contienen poli (cloruro de vinilo) polimerizado. Ejemplos de tales resinas de poli (cloruro de vinilo) se ilustran por el poli (cloruro de vinilo) y copolímeros (cloruro de vinilo) con acetato de vinilo, metacrilato de metilo, maleato de dietilo o
5 cloruro de vinilideno. Preferiblemente, estos copolímeros contienen por lo menos 85 % de cloruro de vinilo combinado.

Ejemplos de resinas de poli (cloruro de vinilo) plastificadas con algunos de los compuestos preparados por el método de nuestra invención, se indican a continuación. En todos los casos, la lámina de ensayo fué una lámina de poli (cloruro de vinilo) de 0,1 cm. con una concentración de plastificante de 40 %. Las partes se indican en peso.

15 Ejemplo 21.

Se hace reaccionar ftalato ácido de butilo n por el método de nuestra invención con una mezcla de olefinas que contiene olefinas con 10 a 12 átomos de carbono, obteniéndose una mezcla de ftalatos de 10 a 12 átomos de carbono secundario y butilo n. Se trabajan aproximadamente 100 partes de poli (cloruro de vinilo) con unas 66 partes de dicho ftalato de 10 a 12 átomos de carbono secundarios y butilo n sobre un laminador de velocidad diferencial que tiene un rodillo a una temperatura mayor que el otro, hasta que
20 se forma una composición plastificada homogénea. Se obtiene una hoja de 0,1 cm. de esta composición plastificada sobre la cual se realizan los siguientes ensayos de evaluación de acuerdo con las directrices contenidas en las referencias que se explican más adelante, observándose los siguientes resultados :
30

259018



Punto de flex. a baja temperatura ° C.	Pérdida % de volatilidad	Dureza Shore	
		Antes de la volatilidad	Después de la volatilidad
-36,0	19,7	75	83

Ejemplo 22.

5 Se prepara una composición de poli (cloruro de vinilo) plastificada, lo mismo que en el Ejemplo 21, utilizando aproximadamente 100 partes de poli (cloruro de vinilo) y aproximadamente 66 partes de ftalatos de 10 a 16 átomos de carbono secundarios y butilo n obtenidos por el método de nuestra invención a partir de ftalato ácido de butilo n y una mezcla olefínica que contiene olefinas de 10 a 16 átomos de carbono (por ejemplo, C₁₀, 11,4 %; C₁₁, 17,8 %; C₁₂, 19,6 %; C₁₃, 19,4 %; C₁₄, 15,6 %; C₁₅, 11,2 %; C₁₆, 5,0 %).
10 Ensayos de evaluación sobre una lámina de 0,1 cm. se realizaron siguiendo las directrices mencionadas en las referencias que se dan más adelante, observándose los siguientes resultados :

Punto de flex. a temperatura baja ° C.	Pérdida % de volatilidad	Dureza Shore	
		Antes de la volatilidad	Después de la volatilidad
-42,0	18,0	78	86

15 Ejemplo 23.

Se preparó una composición de poli (cloruro de vinilo) plastificado, como en el Ejemplo 21, utilizando aproximadamente 100 partes de poli (cloruro de vinilo) y aproximadamente 66 partes de ftalato de monilo secundario y butilo n obtenido por el método de nuestra invención a
20



partir de ftalato ácido de butilo n y trímoro de propile-
no (ver ejemplo 13). Se realizaron ensayos de evaluacion
sobre una lámina de 0,1 cm. de acuerdo con las directrices
que se indican en las referencias que se dan más adelante,
5 observándose los siguientes resultados :

Punto de flex. a temperatura baja ° C.	Pérdida % de volatilidad	Dureza Shore	
		Antes de la volatilidad	Después de la volatilidad
-27,2	12,3	93	82

Ejemplo 24.

Se preparó una composicion de poli (cloruro de vi-
nilo) plastificada, lo mismo que en el ejemplo 21, utilizando
aproximadamente 100 partes de poli (cloruro de vinilo) y apro-
ximadamente 66 partes de ftalato de dodecilo secundario y buti-
10 lo n, obtenido por el método de nuestra invencion a partir de
ftalato ácido de butilo n y 1-dodeceno. Se realizaron ensayos
de evaluacion sobre una lámina de 0,1 cm. de acuerdo con las
directrices indicadas en las referencias que se dan más ade-
15 lante, observándose los siguientes resultados :

Punto de flex. a temperatura baja ° C.	Pérdida % de volatilidad
-44,3	4,5

Los métodos empleados para determinar las propie-
dades que se indican en los Ejemplos 21-24 fueron los siquien-
tes :

<u>Propiedad</u>	<u>Método</u>
Flexibilidad a baja temperatura	Clash and Berg., Ind. Eng. Chem. vol. 34, pag. 1218
Volatilidad	ASTM D1203-52T
Dureza Shore	ASTM D744-49T

259018



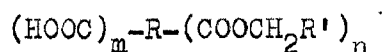
Puesto que pueden hacerse cambios lógicos sin apartarse del espíritu o del alcance de la invención, se entiende que los ejemplos anteriores deben considerarse como ilustrativos y no como limitativos en modo alguno.

5

N O T A

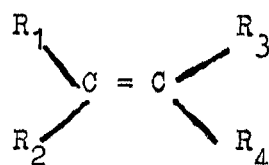
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes :

10 1.- Un método que comprende hacer reaccionar una olefina que contiene por lo menos cinco átomos de carbono con un ester ácido de estructura



15 donde m es un número entero, n es un número entero y la suma de m y n está comprendida entre los límites de 2 a 6 inclusive; R es un radical orgánico; y R' es un radical alifático que contiene por lo menos tres átomos de carbono.

20 2.- Un método de la reivindicación 1, en el que R es un radical hidrocarbonado que contiene de 2 a 14 átomos de carbono; R' es un radical hidrocarbonado alifático que contiene de 3 a 20 átomos de carbono; y la olefina es un hidrocarburo monoetilénico de estructura



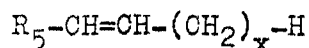
259018

donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 se escogen del grupo constituido por hidrógeno y radicales hidrocarbonados alifáticos, por lo menos uno de los R_1 , R_2 , R_3 y R_4 es hidrógeno, y el total de átomos de carbono de R_1 , R_2 , R_3 y R_4 es 3, por lo menos.

5

3.- Un método de la reivindicación 1, en el que R es un radical hidrocarbonado que contiene de 2 a 14 átomos de carbono; R' es un radical alquilo que contiene de 3 a 20 átomos de carbono; y la olefina es un hidrocarburo monoetilénico de estructura

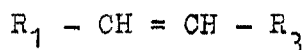
10



donde x es un entero de 0 a 9 y R_5 es un radical alquilo que contiene de 3 a 18 átomos de carbono.

4.- Un método según la reivindicación 1, en el que R es un radical hidrocarbonado que contiene de 2 a 14 átomos de carbono; R' es un radical alquilo que contiene de 3 a 20 átomos de carbono; y la olefina es un hidrocarburo monoetilénico que contiene de 5 a 20 átomos de carbono de estructura

15



donde R_1 y R_3 son radicales hidrocarbonados alifáticos.

20

5.- Un método de la reivindicación 4 en el que R' es un radical alquilo que contiene 3 ó 7 átomos de carbono

25

6.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende hacer reaccionar ftalato ácido de butilo n



con hidrocarburos monoetilénicos que hierven a la presión atmosférica entre los límites de 165 a 225° C., aproximadamente.

5 7.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende hacer reaccionar ftalato ácido de butilo n con hidrocarburos monoetilénicos que hierven entre los límites de unos 165° C. a la presión atmosférica a unos 185° C. a 50 mm. Hg de presión.

10 8.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende hacer reaccionar ftalato ácido de butilo n con hidrocarburos monoetilénicos que contienen de 10 a 16 átomos de carbono.

15 9.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende hacer reaccionar ftalato ácido de butilo n con hidrocarburos monoetilénicos que contienen 12 átomos de carbono.

20 10.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende hacer reaccionar ftalato ácido de butilo n con hidrocarburos monoetilénicos obtenidos por la polimerización de propileno para producir tetrámeros de propileno que contienen 12 átomos de carbono.

25 11.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende hacer reaccionar ftalato ácido de butilo n con hidrocarburos monoetilénicos obtenidos por la polimerización de propileno, para producir pentámeros de propileno que contienen 15 átomos de carbono.

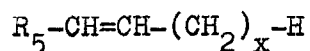
30 12.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende hacer reaccionar ftalato ácido de butilo n con hidrocarburos monoetilénicos obtenidos por la polimerización de propileno para producir trímeros de propile-

259018



no que contienen 9 átomos de carbono.

13.- Un método de la reivindicación 1, en el que R es un radical alquileno que contiene de 2 a 14 átomos de carbono, R' es un radical alquilo que contiene de 3 a 20 átomos de carbono, y la olefina es un hidrocarburo monoetilénico de estructura



donde x es un entero de 0 a 9 y R₅ es un radical hidrocarbonado alquilo que contiene de 3 a 18 átomos de carbono.

14.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende hacer reaccionar adipato ácido de butilo n con una olefina que contiene, por lo menos, 5 átomos de carbono.

15.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador, elegido del ácido perclórico y trifluoruro de boro.

16.- Un método de esterificación.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintiseis hojas escritas por una sola cara.

Madrid,

P.A.
[Handwritten signature]