

PATENTE DE INVENCION

=====  
Your Order Nº FA/11767  
P.D. File 7100-49  
=====

274231



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

" Procedimiento de obtención de esteres de ácidos  
dicarboxílicos "

-----

*Solicitante:* ALLIED CHEMICAL CORPORATION ,  
entidad norteamericana, residente en 61  
Broadway, Nueva York 6, New York, EE.UU. de A.

-----

Este invento se refiere a un proce-  
dimiento de preparación de esteres de ácidos di-  
carboxílicos, partiendo de anhídridos cíclicos.

Es conocido el preparar esteres mez-  
5. clados de ácidos dicarboxílicos por una serie de



-2- 27423

- procedimientos que comprenden un proceso que implica el hacer reaccionar un anhídrido de ácido dicarboxílico, tal como el anhídrido ftálico, primero con un alcohol para formar el semi-éster de ácido ftálico, y luego, con o sin aislamiento del semi-éster, haciendo reaccionar este último con un segundo alcohol para formar un diéster mezclado neutro.
- 5.
10. Se han utilizado catalizadores ácidos enérgicos de esterificación en ambas fases de dichos procesos de esterificación de esteres mezclados, pero en general han evidenciado su poco resultado en la preparación del mono-éster a causa de la tendencia de los catalizadores comunes de esterificación a fomentar la producción del diéster, aún cuando se añada solamente alcohol suficiente, teóricamente, para completar la esterificación de un solo grupo ácido carboxílico. Consecuentemente, ha
15. constituido práctica general el preparar el semi-éster haciendo reaccionar primeramente el anhídrido con un alcohol en ausencia de catalizador, con la intención de obtener la máxima producción de semi-éster, y completando luego la esterificación con un segundo alcohol en presencia de un catalizador
20. de esterificación. La esterificación en ausencia de catalizador, es necesariamente lenta, y esta prolongación del tiempo tiende a dar por resultado la formación de diéster indeseado. El aumento de la temperatura en esta etapa, con objeto de apresurar la reacción, se traduce con la producción de
- 25.
- 30.



esteres de coloración elevada indeseable.

- Es sabido que, en general, los alcoholes alifáticos de bajo peso molecular reaccionan más rápidamente con los anhídridos de ácidos dicarbóxicos, que los alcoholes de peso molecular más elevado. Así, en la preparación de esteres mezclados, los procesos de mayor éxito han preparado corrientemente el semi-ester del alcohol inferior, en ausencia de catalizador, y han completado luego la esterificación con el alcohol de peso molecular más elevado, en presencia de un catalizador tal como el ácido sulfúrico. Como antes se indicó, sin embargo, para conseguir un buen rendimiento de semi-ester en la primera etapa no catalizada, precisa el empleo de temperaturas relativamente elevadas, del orden de 140-150°C aproximadamente, que dá por resultado la formación de esteres de color oscuro. Las temperaturas inferiores precisan mayores tiempos, que fomentan la formación de porcentajes más elevados de diester.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Así, aún los mejores procedimientos de esterificación de la técnica anterior, son poco satisfactorios en ciertos respectos, bien por dar lugar a bajos rendimientos de ester mezclado, o bien por producir esteres contaminados con proporciones apreciables de diester del alcohol de peso molecular más reducido, o por la producción de esteres de color elevado inaceptable o por una combinación de todos estos inconvenientes.
- 25.

30. Para muchos objetos en los que los es-



- terres mezclados se utilizan como plastificadores, por ejemplo para materiales elastómeros sintéticos, tales como cloruro de polivinilo, poliestireno y análogos, la presencia de un diester simétrico, especialmente un diester de un alcohol, de bajo peso molecular, dá ocasión a una seria modificación de las características de volatilidad del ester resultante. Así, se presenta la extracción y la volatilización de una parte del plastificador del producto terminado, para convertir el plastificador en menos adecuado para el uso destinado.
- 5.
- 10.

- Este invento permite obtener esteres mezclados de ácidos dicarboxílicos derivados de an hidridos de ácidos cíclicos, con alcoholes alifáticos y cicloalifáticos, con rendimientos elevados de productos de buen color, y con un mínimo de con taminación con diesteres simétricos de los alcoholes respectivos, y una contaminación especialmente reducida o nula por el diester del alcohol de peso molecular inferior.
- 15.
- 20.

- De acuerdo con una característica de este invento, un semi-ester de un ácido carboxílico se obtiene por un procedimiento en el que una proporción molar de un anhídrido cíclico de un áci do dicarboxílico, se calienta con entre 1 y 1,2 proporciones molares aproximadamente de un primer alcohol alifático o cicloalifático, en presencia de una pequeña cantidad de ácido fosfórico como catalizador, y preferiblemente también un acelerador líquido. La temperatura, con preferencia, es
- 25.
- 30.



27 231

de entre 110°C y 130°C aproximadamente.

5. De acuerdo con una segunda característica de este invento, el monoéster producto resultante se hace reaccionar, con o sin aislamiento previo, con por lo menos un exceso estequiométrico del 8% de un segundo alcohol alifático o cicloalifático, en presencia de ácido benceno-sulfónico u otro ácido enérgico, catalizador, preferentemente a una temperatura comprendida entre 110° y 140°C aproximadamente, en especial superior a unos 125°C, hasta que la esterificación es completa.

10. A continuación la producción del semiéster, se denomina a veces "primera etapa" y la conversión del semi-éster en el diéster, se denomina segunda etapa. Debe tenerse presente que este invento no se limita a los procedimientos en los que se llevan a cabo las dos etapas.

15. Para preparar los ésteres mezclados de este invento, pueden usarse cualesquiera anhídridos cíclicos de un ácido dicarboxílico. Son especialmente adecuados los anhídridos cíclicos tales como ftálico, maleico y succínico.

20. En la primera etapa del procedimiento, la conversión en semi-éster es excepcionalmente elevada. Por ejemplo, en el caso del anhídrido ftálico, pueden obtenerse rendimientos no inferiores al 80% aproximadamente, y a menudo, tan elevados como el 98% o más; el rendimiento exacto depende en parte del alcohol usado y de las condiciones empleadas.

25. Muchos de los procedimientos existentes para la ob

274231

-6-



- tención de esteres de ácido ftálico, producen menos del 60% aproximadamente del semestre a temperaturas de esterificación que llevan a la producción de esteres poco coloreados, y aún a temperaturas superiores raras veces se consigue un rendimiento superior al 70% aproximadamente.
- 5.
- Es evidente que la proporción de semestre obtenida en la primera etapa, determina en alto grado la producción de ester mezclado de la segunda etapa. Es también evidente que cuando la mezcla de reacción de la primera etapa se utiliza sin aislamiento o separación del semi-ester, el grado posible de contaminación del producto de la segunda etapa con diester de bajo peso molecular, no es apreciablemente mayor que el equivalente del anhídrido de ácido sin reaccionar que permanece al final de la primera etapa. La reacción de segunda etapa, convierte a continuación el monoester en un diester mezclado, y convierte el anhídrido de ácido previamente no reaccionado, en gran parte, en diesteres simétricos de los dos alcoholes. La proporción de diester de peso molecular más bajo, será en todo caso bastante pequeña cuando la conversión, en la primera etapa, en monoester es de 80%, y más pequeña aún cuando se logran conversiones más elevadas.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Se prefiere realizar el procedimiento de este invento obteniendo primero el semi-ester del alcohol de peso molecular más elevado, y completando luego la esterificación del diester mezclado

274231

-7-



con el alcohol de peso molecular más reducido.

- La acción del ácido fosfórico como catalizador en la preparación del semi-éster, parece ser única en el fomento de la reacción de esterificación, y en la inhibición de la producción del diéster simétrico, a las temperaturas empleadas. Los catalizadores corrientes de esterificación, ácidos minerales enérgicos, tales como el sulfúrico y los sulfónicos, no son satisfactorios dado que no solamente fomentan la producción de grandes proporciones de diéster simétrico a expensas del mono-éster, sino que además dan por resultado esteres muy coloreados.
- 5.
- 10.

- En un método preferido de aplicación de este invento, una mezcla del primer alcohol, con acelerador y catalizador de ácido fosfórico, se calienta a unos 60°C, y luego se añade a la mezcla líquida un anhídrido de ácido. La mezcla de esterificación se calienta luego, con reflujo, por ejemplo de 110 a 130°C aproximadamente, y se mantiene a esta temperatura hasta que se obtiene la conversión deseada en semi-éster. En esto no se tarda comunmente más de una hora aproximadamente. Después de la preparación del semiéster del modo anterior, la mezcla de reacción se mezcla con un segundo alcohol que enfría algo la mezcla citada. La mezcla se enfría después, si es necesario, para llevarla a 95° o a una temperatura inferior, después de lo cual se añade de ácido bencenosulfónico como catalizador. Luego se aplica calor para elevar la mezcla de esterifi
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



cación a la temperatura deseada, para completar la esterificación al diester neutro. El diester mezclado, bruto, resultante, puede recuperarse a continuación y purificarse de modo convencional, tal como por neutralización con un álcali diluido, excisión por vapor, tratamiento por carbón, etc.

5.

En una operación preferida, los alcoho-

les adecuados para usarse en la primera etapa, pueden representarse por la fórmula ROH, siendo R un

10.

radical hidrocarburado alifático o cicloalifático de 4 a 14 átomos de carbono inclusive. Los alcoholes preferidos adecuados para usarse en la segunda etapa, pueden representarse por la fórmula R'OH

15.

siendo R' un radical alifático de 4 a 8 átomos de carbono, o un radical cicloalifático de 6 a 8 átomos de carbono, y en el que R tiene por lo menos un átomo de carbono más que R'.

Si se desea, sin embargo, los dos alcoholes pueden intercambiarse de tal modo que R'OH se utilice como primer alcohol, y ROH se use como segundo alcohol.

20.

Los alcoholes adecuados para usarse en la primera etapa del procedimiento preferido, comprenden los alcoholes hexílicos, especialmente

25.

n-hexanol, ciclohexanol, etc. ; los heptanoles, los octilalcoholes, comprendiendo los alcoholes octílicos de cadena lineal ramificada, tales como n-octanol, 2-etilhexanol, nonil-alcohol, los decil-alcoholes de cadena lineal y ramificada, los alcoholes undecílicos, dodecílicos, tridecílicos y tetradecílicos.

30.

274231

-9-



- Son especialmente útiles en la técnica de los plastificadores, y se utilizan ventajosamente en este invento, los alcoholes octílicos y decílicos de cadena ramificada, obtenidos por el procedimiento
5. "Oxo" en el que una olefina se hace reaccionar con monóxido de carbono e hidrógeno en condiciones adecuadas para formar aldehídos y estos se convierten a continuación en alcoholes, generalmente de 6 a 14 átomos de carbono. Los alcoholes resultantes se frac-
10. cionan corrientemente para obtener productos que comprendan mezclas de alcoholes  $C_8$ ,  $C_{10}$ , o fracciones superiores. Estos productos denominados a menudo alcohol "isooctílico" y alcoholes "isodecílicos", son generalmente mezclas de alcoholes de cadena ramificada, del número indicado de átomos de carbono.
15. Los alcoholes adecuados para usarse en la segunda etapa del procedimiento preferido, comprenden butanoles, pentanoles, hexanoles, heptanoles y octanoles, normales y los isooctanoles antes indicados.
20. Los aceleradores apropiados son los que forman líquidos azeotrópicos, convencionalmente utilizados en las operaciones de esterificación, que comprenden el benceno, el tolueno, xileno, la ligroína, y similares. Se prefiere el benceno. Las cantidades de acelerador convenientes, están comprendidas entre 8 y 15 partes en peso, aproximadamente, sobre la base del peso de la mezcla de esterificación.
25. Con objeto de obtener elevados rendi-
- 30.



- mientos en la primera etapa del procedimiento de esterificación, es conveniente emplear un pequeño exceso molecular de alcohol de peso molecular elevado, con respecto al necesario para esterificar un grupo ácido carboxílico del anhídrido de ácido empleado. Por ejemplo puede aplicarse de un 8% a un 12%, siendo un 10% de peso aproximadamente, el mejor. El empleo de un equivalente estricto, teórico, monomolar, del alcohol tiende a dar por resultado rendimientos inferiores de semiester, con parte del anhídrido de ácido sin reaccionar, mientras que un exceso molecular superior al 12% da por resultado también rendimientos inferiores de semiester, con producción de considerable proporción de diester.
- 5.
- 10.
- 15.

- Análogamente, un exceso molecular de 8% a 12% aproximadamente de alcohol de bajo punto de ebullición, es el que se utiliza en la segunda etapa. Los excesos superiores parece que dan por resultado un intercambio de esteres excesivo, dando lugar a la producción de diester de bajo peso molecular (simétrico), y rendimientos reducidos de ester mezclado, mientras que los excesos inferiores o nulos, dan origen a una esterificación incompleta.
- 20.
- 25.

- La temperatura a que se realiza la esterificación en la primera etapa del procedimiento, es importante. Así, las temperaturas de dicha primera etapa deben ser por lo menos de unos 110°C para producir una reacción suficientemente rápida, pero
- 30.

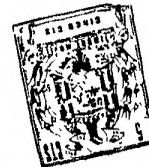


no han de exceder de unos 130°C si la formación de diesteres de buenas características de color es la necesaria. Se prefieren temperaturas comprendidas entre 115°C y 125°C, aproximadamente.

5. Las temperaturas para la segunda etapa, son con preferencia algo superiores a las de la primera etapa, y corrientemente varían entre unos 125°C y alrededor de 140°C.

10. El tiempo necesario para obtener el rendimiento óptimo del semiester en la primera etapa de la reacción, es, corrientemente, de una hora o menos aproximadamente, pero este tiempo puede variar algo según el alcohol empleado, la temperatura y el porcentaje de ácido fosfórico catalizador empleado, y puede ser de hasta dos horas en algunos casos. La terminación de la esterificación del semiester al estado de diester, con el segundo alcohol, requiere comunmente un período algo más prolongado que la producción del semiester, pero comunmente se completa prácticamente en unas 3 a 6 horas. La terminación de la esterificación al estado de semiester, puede determinarse por titulación de muestras de la mezcla de reacción con hidróxido sódico y calculando la acidez restante en unidades de equivalente de hidróxido sódico, como es bien conocido.
- 15.
- 20.
- 25.

30. Las cantidades de ácido fosfórico, catalizador, utilizadas para fomentar la producción de semiester en la primera etapa del procedimiento, han de ser, como mínimo alrededor de 0,05% en peso



74231

sobre la base del peso del anhídrido de ácido cargado. En general, resultan ser las mejores las cantidades comprendidas entre 0,08 y 0,3% aproximadamente sobre la base citada. Las cantidades superiores parece que no son perjudiciales, pero son innecesarias.

5.

Los ejemplos específicos siguientes, aclaran este invento.

EJEMPLOS 1 y 2.-

10. Preparación de Ftalato isoocetil-isodecílico.

En las proporciones indicadas en la tabla I se añadieron copos de anhídrido ftálico, a una mezcla, a 60°C, que contenía aproximadamente un exceso molar del 10% de alcohol isodecílico, acelerador de benceno y 0,01% de ácido fosfórico catalizador, sobre la base del peso de anhídrido ftálico. La mezcla resultante se calentó sometida a reflujo total durante el tiempo y a la temperatura indicada en la tabla I. La conversión en semiester, se determinó por titulación con hidróxido sódico.

15.

20.

Para comparar la producción de semiester con el procedimiento de este invento con los métodos que no emplean catalizador a temperaturas elevadas, o utilizan un catalizador de ácido bencenosulfónico, se realizaron experimentos A-C y se hacen figurar también en la tabla I.

25.

Dado que la preparación del semiester partiendo de alcohol y anhídrido de ácido es una reacción de adición directa, no se forma agua en esta etapa y, desde luego, no se obtuvo agua alguna

30.



cuando se utilizó catalizador de ácido fosfórico.  
 Al usarse ácido bencenosulfónico como catalizador,  
 se produjo agua, indicando que se había formado un  
 diester, o sea una mol de diester por cada mol de  
 5. agua.

La tabla I siguiente indica las condi-  
 ciones y resultados de los ensayos

T A B L A I

Preparación de ftalato ácido de isodecilo

Ejemplo Nº	1	2	A	B	C
Moles anhídrido ftálico	2,6	2,6	2,6	2,0	2,6
Alcohol	Isodecílico	Isodecílico	Isodecílico	Isodecílico	Isodecílico
Moles de alcohol	2,9	2,9	2,6	2,0	2,6
% de exceso de alcohol	10	10	0,0	0,0	0,0
Catalizador	0,1 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,1 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,1 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,0	ácido benceno sulfónico (BSA)
Benceno (gramos)	110	110	0,0	0,0	121
Temperatura °C.	125	120	150	150	120
Tiempo reacción, hrs.	½	1	½	1	½
% conversión en diester	82	98	80	67	50
% diester	0	0	0	0	21



-14- 274

- Los monoesteres formados como antes se describe, se esterificaron ulteriormente al estado de ftalato mezclado de isodecilo isoocilo por la adición de alcohol isoocílico, utilizando 1,1 equivalentes molares de alcohol, sobre la base del anhídrido ftálico cargado en los ejemplos 1 y 2, y un 20% de exceso en los ejemplos comparativos A-C, Las mezclas se enfriaron a continuación a unos 95°C o ligeramente por debajo, y se añadió ácido benceno sulfónico, como catalizador. Las temperaturas se elevaron luego a 130°C-140°C, y continuó el reflejo a esta temperatura, hasta terminarse la esterificación.
- 5.
- 10.

- Los esterios neutros así obtenidos se neutralizaron con hidróxido sódico, se lavaron dos veces con sosa a 80°C, se separaron por esterificación, y se despojaron de vapor a 135°C-140°C, a la presión de 100 mm de mercurio, durante 90 minutos. Los esterios, a continuación, se trataron con carbón y se secaron a 100°C y a la presión indicada, durante 30 minutos.
- 15.
- 20.

Los esterios resultantes se sometieron luego a los ensayos normales de evaluación o titulación.

- Las condiciones utilizadas en la segunda etapa de esterificación, y los resultados de los ensayos de evaluación, se indican en la tabla II siguiente.
- 25.

- Los números de los ejemplos corresponden a los semiesterios obtenidos en la tabla I.
- 30.

274231



T A B L A II

Preparación de ftalato de isodecilo isoocitilo

Ejemplo N°	1	2	A	B	C
Catalizador de segunda etapa (2,7% sobre la base de anhídrido ftálico)	BSA	BSA	BSA	BSA	No se añadió ninguno
Alcohol	Isoocitílico	Isoocitílico	Isoocitílico	Isoocitílico	Isoocitílico
Moles, de alcohol	2,9	2,9	3,1	2,4	3,1
% de exceso alcohol	10	10	20	20	20
Tiempo esterificación, horas	3½	3½	3½	3½	3½
Temperatura	120-140	120-140	120-140	120-140	120-140
% de diester	98	98	98	98	98
% de rendimiento	99	98	97,5	98	99
<b>Propiedades</b>					
Color Hazen	20	20	150	100	25
Acidez	0,001	0,002	0,002	0,001	0,002
Nº de saponificación	266,0	261,0	265,7	- -	266,3
<b>Estabilidad térmica (2 hrs. a 200-205°C)</b>					
Color	25	30	150+	150+	90
Acidez	0,014	0,015	0,016	0,043	0,19



- Se observará de las tablas I y II que los ensayos realizados de acuerdo con el procedimiento de este invento, utilizando una reacción catalizada con ácido fosfórico, a temperaturas de
5. 120° y 125°C, (ejemplos 1 y 2) dieron lugar a conversiones en semestre, del 82% en media hora y del 98% en una hora de período de reacción, y por ulterior esterificación al estado de diester mezclado con el alcohol de peso molecular interior, dieron
10. lugar a esteres de color excelente (20 Hazen), que poseían una buena estabilidad cromática al calentarse durante 2 horas a 200-205°C. El ensayo comparativo A, catalizado con ácido fosfórico, realizado a 150°C, proporcionó buena conversión a semestre,
15. del 80% en 30 minutos pero, cuando la esterificación se completó con el segundo alcohol, dió por resultado esteres de color elevado, de 150 Hazen, inaceptables.

- El ensayo comparativo B llevado a cabo
20. por el proceso de la técnica anterior, de no usar catalizador en la primera etapa, y de llevar a cabo la reacción a 150°C durante una hora, dió por resultado la conversión en semestre, de solo el 67%, y proporcionó un ester mezclado de un color
25. elevado, a saber, 100 Hazen. Un ensayo análogo (ejemplo C) utilizando un catalizador de ácido bencenosulfónico, produjo solamente el 50% de semestre en media hora, a la vez que el 21% de diester simétrico. Estos ensayos, terminando la esterificación, proporcionaron esteres de buen color
- 30.



inicial pero de defectuosa estabilidad del mismo.

- La destilación de los diesteres mezclados obtenidos en los ejemplos 1 y 2, en los que se obtuvo el 80% o más de conversión en semestre, acusa unos límites de ebullición que se inician por encima de 227°-229°C. (a 4 mm de mercurio de presión), punto de ebullición del ftalato del disooctilo de una pureza del 99%. Esta es una indicación de solamente una pequeña cantidad del diester del alcohol de peso molecular más reducido, mientras que el ensayo comparativo B realizado sin catalizador en la primera etapa, y que dió lugar a una conversión del 67% solamente, empieza a destilar dentro de la zona de ebullición del ester diisooctílico puro. Esta es una indicación de la presencia de una cantidad considerable de ftalato diisooctílico.
- 5.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 3 -

- Se preparó ftalato isooctílico isodecílico, en el que el alcohol isooctílico se utilizó como "primer" alcohol al preparar el semestre. Este ensayo se realizó del mismo modo que el descrito en los ejemplos 1 y 2, excepto que primero se preparó ftalato ácido de isooctilo, en lugar de ftalato ácido de isodecilo. Los ensayos comparativos D-F, se realizaron también para aclarar el efecto, en la producción de semestre, de la ausencia de empleo de catalizador, del catalizador de ácido bencenosulfónico en la primera etapa, y del efecto de emplear 20% de exceso de "primer" alcohol más que el 10% de exceso preferido.
- 20.
- 25.
- 30.



Las condiciones y resultados de los ensayos se indican en la tabla III.

T A B L A III

Preparación de ftalato de monoisooctílico

Ejemplo Nº	3	D	E	F
Moles de anhídrido ftálico	2	2	2	2
Alcohol	Isooctílico	Isooctílico	Isooctílico	Isooctílico
Moles, de alcohol	2	2	2,4	2
% de alcohol en exceso	0	0	20	0
% de catalizador	0,1 $H_3PO_4$	0	0	Diluido BSA
Benceno, gramos	0	0	0	0
Temperatura °C.	150	150	150	150
Tiempo de reacción horas	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
% de conversión en $\frac{1}{2}$ ester	97	76,5	84,5	50

El monoester obtenido en el ejemplo 3 utilizando catalizador de  $H_3PO_4$  en la primera etapa y el ejemplo comparativo D no utilizando catalizador alguno, se esterificaron ulteriormente al estado de ftalato mezclado isooctílico isodecílico, utilizando 1,2 equivalentes molares de alcohol del mismo modo descrito en los ejemplos 1 y 2, y se recuperaron y evaluaron de modo análogo. Las condiciones empleadas en la segunda etapa de esterificación y los resultados de los ensayos de evaluación figuran en la tabla IV.



## T A B L A IV

Preparación de ftalato isoocílico isodecílico

Ejemplo Nº	3	D
Método de semiester	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Sin catalizador
Catalizador de segunda etapa (2,7% sobre la basa de anhídrido de ácido ftálico)	BSA	BSA
"Segundo" alcohol	Isodecílico	Isodecílico
Moles, de "Segundo" alcohol	2,4	2,4
% de exceso de alcohol	20	20
Tiempo de esterificación, horas	3½	3½
% de conversión en diester	98	98
% de rendimiento	97,5	97,5
Propiedades		
Color Hazen	50	70
Acidez	0,001	0,001
Nº de saponificación	263	267
Estabilidad térmica (2 horas a 200-205°C)		
Color	100	150+
Acidez	0,024	0,038

- De la tabla III se observará que la reacción del ejemplo 3 catalizada con ácido fosfórico, proporcionó un rendimiento de 97% de semiester, mientras que las realizadas sin catalizador, Ejemplos D y E proporcionaron solamente rendimiento de 76,5% y 84,5%, respectivamente. Además, la reacción en que se utilizó ácido bencenosulfónico como catalizador, ejemplo F, proporcionó un rendimiento inferior al 50% de semiester. De la tabla
- 5.
10. IV se observará que tanto el ejemplo 3 con utili-



- zación de ácido fosfórico como el ejemplo D sin catalizador alguno dieron lugar a diesteres bastante coloreados en oscuro, a causa de la temperatura relativamente elevada (150°C) utilizada en cada caso, aunque el producto catalizado con ácido fosfórico fué de color más claro (100 Hazen), que el obtenido sin catalizador (150+ Hazen). La diferencia más notable entre el diester obtenido del semestre catalizador con ácido fosfórico, y el del semestre sin catalizar reside en su zona de destilación; el del semestre catalizado con ácido fosfórico acusa una destilación considerablemente inferior al 5% a 235°C, que es una característica de ciertas especificaciones importantes de plastificadores. Este producto acusó también una volatilidad generalmente inferior en las porciones inferiores del grado de destilación, lo cual se considera conveniente.

EJEMPLO 4 -

20. Preparación de ftalato butílico ciclohexílico

- Se añadió un equivalente molar de anhídrido ftálico en forma de grumos sólidos a una mezcla, calentada a 60°C, que contenía 1,1 equivalentes molares de alcohol ciclohexílico, 12 partes de benceno y una cantidad de ácido fosfórico al 85% equivalente a 0,2% en peso del peso del anhídrido ftálico. La mezcla se calentó sometida a reflujo (aproximadamente a 120°C), y se conservó a esta temperatura durante una hora. El porcentaje de conversión de ftalato ácido ciclohexílico,



se determinó a continuación por titulación y se encontró que era del 87% del semestre. A la mezcla se le añadió a continuación 1,1 equivalentes molares de alcohol butílico, y la mezcla se enfrió a 5. 95°C añadiendo luego a la misma ácido bencenosulfónico como catalizador. La temperatura de la mezcla se elevó y conservó a unos 135°C durante 5,5 horas hasta terminar la esterificación.

El diester bruto enfriado, se neutralizó con NaOH y se lavó dos veces con NaOH diluido, a 80°C. A continuación se purificó el diester por separación del vapor a 135-140°C, a una presión de 100 mm de mercurio durante 90 minutos, seguida por un tratamiento con carbón activado y por secado. El 10. ester neutro, producto resultante, tenía un buen color (20 Hazen) y una buena estabilidad cromática. 15. ca.

Se llevó a cabo un proceso comparativo de esterificación (G) exactamente del mismo modo, con la excepción de que en la primera etapa, se 20. utilizó una cantidad molar de alcohol ciclohexílico y se añadió ácido bencenosulfónico como catalizador. Se obtuvo una conversión en semestre, del 50% aproximadamente, tan solo. El diester terminado, por tanto, contenía por lo menos alrededor de 50% de ftalato dicitclohexílico y ftalato 25. dibutílico, combinados, y únicamente alrededor de 50% de ester mezclado. Tenía un buen color inicial, pero una baja estabilidad cromática (<150) 30. en el ensayo normal.



Una vez más, el ftalato butil-ciclohexílico preparado de acuerdo con este invento, destiló entre límites considerablemente más estrechos que el ester mezclado preparado por el procedimiento en que se emplea ácido bencenosulfónico como catalizador en la primera etapa de la esterificación.

En la tabla V figura un resumen de las condiciones y resultados obtenidos en el ensayo de este ejemplo y en la técnica anterior.

T A B L A V  
Preparación de ftalato butil-ciclohexílico

Ejemplo	4	G
Método de semiester	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	BSA
Tipo de semiester	Ciclohexílico	Ciclohexílico
% de conversión en semiester	87	ca.50
Segundo alcohol	butílico	butílico
% de exceso	10	10
Tiempo de esterificación, hrs.	5½	5½
% de conversión en diester por titulación	98	98
% de rendimiento	92	92
<b>Propiedades</b>		
Color, Hazen	20	15
Acidez	0,003	0,002
Nº de saponificación	367,8	369,8
Estabilidad térmica (2 horas a 200-205°C)	50	>150
Acidez	0,108	0,147



EJEMPLO 5 -

Preparación de ftalato butil-isodecílico

- Se añadió un equivalente molar de anhídrido ftálico en forma de grumos sólidos a una mezcla, a 60°C, que contenía 1,1 equivalentes molares de alcohol isodecílico, 13 partes de benceno y una cantidad de 85% de ácido fosfórico, equivalente a 0,1% en peso del anhídrido ftálico. La mezcla se calentó a continuación, con reflujo, (alrededor de 120°C) y se conservó sometida a reflujo a esta temperatura, durante alrededor de una hora. La determinación del semiester en este punto, acusó una conversión del 90% en ftalato ácido de isodecilo. A esta mezcla se le añadió 1,1 equivalente molar de alcohol butílico. La mezcla se enfrió a 95°C y se le añadió una cantidad de ácido bencenosulfónico como catalizador. A continuación se calentó la mezcla a unos 145°C durante 4,5 horas para completar la esterificación. A continuación se enfrió y el ester bruto se purificó como se ha descrito en el ejemplo 4 anterior.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Se realizó una esterificación comparativa (H), exactamente del mismo modo que se ha descrito, excepto que en la primera etapa se utilizó una cantidad molar de alcohol isodecílico y un catalizador de ácido bencenosulfónico. Se obtuvo una conversión en semiester de alrededor del 50% solamente.
- 25.

- Las determinaciones de la zona de destilación acusaron que el ester obtenido por el ejemplo
- 30.



plo H contenía una proporción apreciablemente más elevada de material de bajo punto de ebullición, que el ftalato butil-isodecílico preparado de acuerdo con este invento.

5. En la tabla VI siguiente figuran el resumen de las condiciones y los resultados.

T A B L A VI

Preparación de ftalato butil-isodecílico

<u>Ejemplo</u>	<u>5</u>	<u>H</u>
Método de semiester	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	BSA
Tipo del semiester	Isodecílico	Isodecílico
% de conversión en semiester	98	ca.50
Segundo alcohol	Butílico	Butílico
% de exceso	10	20
Tiempo de esterificación, horas	4½	4½
% de conversión en diester, por titulación	98	98
% de rendimiento	92	97
<b>Propiedades</b>		
Color, Hazen	30	25
Acidez	0,003	0,002
Nº de saponificación	307,6	309,4
<b>Estabilidad térmica</b> (2 horas a 200-205°C)		
Acidez	0,019	0,019



27423

EJEMPLO 6 -Preparación de maleato ácido de isodecilo

5. El maleato ácido de isodecilo, se preparó por el método descrito en el ejemplo 4 anterior, los resultados y condiciones de reacción, se resumen en la tabla VII

T A B L A VII

Alcohol	Exceso Alcohol %	Catalizador	Reacción		Rendimiento %
			Tiempo hrs.	Temp. °C.	
Isodecanólico	10,0	0,1% $H_3PO_4$	0,5	125-130	97,8
Isodecanólico	10,0	Ninguno	0,5	125-130	93,0
Isodecanólico	0,0	0,1% $H_3PO_4$	0,5	125-130	90,0
Isodecanólico	0,0	Ninguno	0,5	125-130	84,5

EJEMPLO 7 -Preparación de succinato ácido de isodecilo.

10. El succinato ácido de isodecilo se preparó por el método descrito en el ejemplo 4 anterior. Solamente se utilizó una cantidad equimolecular de alcohol. Los resultados y condiciones de la reacción se resumen en la tabla VIII

T A B L A VIII



274231

Alcohol	Catalizador	Reacción		Rendimiento %
		Tiempo horas	Temperatura °C	
Isodecanólico	0,1% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,50	125-130	100,0
Isodecanólico	Ninguno	0,50	125-130	96,0
Isodecanólico	0,1% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,25	125-130	96,5
Isodecanólico	Ninguno	0,25	125-130	92,0

Los semiesteres de los ácidos maleico y succínico, obtenidos en los ejemplos 6 y 7, se convierten fácilmente en diesteres mezclados, empleando el procedimiento descrito en el Ejemplo 4.

5. Los esterres mezclados obtenidos de acuerdo con el procedimiento de este invento, son útiles como plastificadores en composiciones de resina sintética tal como cloruro de polivinilo y copolímeros de cloruro vinílico con otros monómeros tales como acetato de vinilo, etc. para usarse en composiciones de revestimiento y para productos moldeados tales como cubiertas de pisos, cubiertas de muros, etc. y como plastificadores en varios cauchos sintéticos tales como copolímeros butadieno-estireno, copolímeros butadieno-acrilonitrilo, y similares. Los empleos de los esterres mezclados de la índole preparada de acuerdo con este invento, son bien conocidos en el campo de los plastificadores.
- 10.
- 15.



-27-

N O T A

274231

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica con fecha 2 de febrero de 1.961, nº 86.605 acogiéndose, 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 por 20 años en España:
5. "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE ESTERES DE ACIDOS DICARBOXILICOS" caracterizándose por lo siguiente:
10. 1ª - Procedimiento de obtención de esteres de ácidos dicarboxílicos, caracterizado por calentarse una mezcla de una proporción molar de un anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico, con entre 1 y 1,12 proporciones molares, aproximadamente, de un alcohol alifático o cicloalifático, en presencia de ácido fosfórico como catalizador,
15. 20. en condiciones y durante un período tal que por lo menos alrededor del 80% del anhídrido de ácido dicarboxílico cargado, se convierta en el semiester alquílico, o cicloalquílico correspondiente.
25. 2ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el anhídrido es el
- 30.



anhidrido ftálico, succínico o maleico.

5. 3<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 1<sup>a</sup> o 2<sup>a</sup>, caracterizado porque el alcohol tiene la formula ROH, siendo R un radical alquílico que contenga de 4 a 14 átomos de carbono o un radical cicloalquílico que contenga de 6 á 8 átomos de carbono.
10. 4<sup>a</sup> - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por emplearse entre 1,08 y 1,12 proporciones molares aproximadamente, del alcohol por proporción molar de anhídrido cíclico.
15. 5<sup>a</sup> - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un líquido orgánico acelerador.
20. 6<sup>a</sup> - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se aplica a una temperatura comprendida entre 110 y 130°C aproximadamente, con preferencia entre 115°C y 125°C.
25. 7<sup>a</sup> - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se emplea de 0,08 a 0,3% aproximadamente de ácido fosfórico, sobre la base del peso del anhídrido.
30. 8<sup>a</sup> - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el alcohol y el anhídrido se calientan en condiciones y durante un período tal que el 90%



del anhídrido se convierte en semiester.

5. 9ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el semiester obtenido se hace reaccionar en presencia de un catalizador de ácido enérgico, con por lo menos de 1,08 proporciones molares de un segundo alcohol, por proporción molar de semiester, para obtener un diester mezclado.
10. 10ª - Procedimiento, según reivindicación 9ª, caracterizado porque el segundo alcohol tiene la fórmula R'OH en la que R' es un radical alquílico que contiene de 4 a 8 átomos de carbono, o un radical cicloalquílico que contiene de 6 á 8 átomos de carbono, y tiene por lo menos un átomo de carbono menos que el primer alcohol.
15. 11ª - Procedimiento, según reivindicación 9ª o 10ª, caracterizado porque la reacción entre el semiester y el segundo alcohol se aplica a una temperatura comprendida entre alrededor de 125°C y unos 140°C.
20. 12ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 9ª a 11ª, caracterizado porque el segundo alcohol se calienta con toda la mezcla de reacción obtenida haciendo reaccionar el anhídrido cíclico con el primer alcohol.
25. 13ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 9ª a 12ª, caracterizado porque el primer alcohol es alcohol ciclohexílico y el segundo alcohol es alcohol butílico, o el alcohol es alcohol isodecílico, y el segundo al-
- 30.



cohol es alcohol butílico o isoctílico.

5. 14ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 9ª a 13ª, caracterizado por usarse de 1,08 a 1,12 proporciones molares del segundo alcohol, por cada proporción molar del semiester.

15ª - Procedimiento de obtención de esteres de ácido dicarboxílicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de treinta hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,  
ALLIED CHEMICAL CORPORATION,

10 Y MOLY