

PATENTE DE INVENCION

Cas ICI 69/15
ICI Case H.22155

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION	C
CLASE	6.08
SUBCLASE	9

16



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la producción de composiciones
plastificantes".

383083

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad británica,
residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres,
S.W.1., Inglaterra.

La presente invención se relaciona con una composición plastificante útil en particular para su uso con polímeros que contienen cloro, tales como cloruro de polivinilo (PVC).

5. Los diésteres del ácido-ftálico se usan comúnmente



5

10

15

20

25

30

como plastificantes para polímeros que contienen cloro, tales como cloruro de polivinilo. Los ésteres derivan ordinariamente de alcanoles que contienen de 4 a 14 átomos de carbono, por ejemplo iso-octanol, 2-etil-hexanol, isodecanol, tridecanol e isoheptanol. El ácido o-ftálico ha resultado ser el mejor ácido dibásico para producir plastificantes destinados a usos generales, que confieren una serie de propiedades deseables al producto. Otros ácidos relacionados, tales como el tereftálico, no son tan adecuados como el ácido o-ftálico, por una serie de razones. Así, pueden ser difíciles de esterificar o pueden producir propiedades indeseables en el plastificante producido. Sin embargo, la aceptación del ácido o-ftálico da preferencia al mismo, e igualmente a las materias primas, o-xileno y naftaleno, a partir de las cuales se obtiene. Hemos descubierto ahora una composición plastificadora que comprende diésteres en los que el ácido o-ftálico es sustituido por una mezcla de ácidos fácilmente obtenibles. Muchas de las propiedades de esta nueva composición plastificante son iguales o mejores que las de los ésteres o-ftalatos equivalentes.

Por consiguiente, la invención proporciona una composición plastificante que comprende una mezcla de los diésteres de uno o más alcanoles que contienen de 4 a 14 átomos de carbono, con una mezcla de ácidos que comprenden al ácido o-ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimésico y ácido trimelítico.

Los ésteres pueden derivar de los respectivos ácidos o, cuando existen, los anhídridos de estos ácidos pueden sustituir a los mismos.



También pueden hallarse presentes diésteres de otros ácidos en la mezcla, por ejemplo diésteres del ácido piromelítico.

5 Los alcoholes usados para producir los ésteres son preferiblemente alcoholes primarios, siendo particularmente adecuados los que contienen de 7 a 13 átomos de carbono. En general, los alcoholes actualmente usados en forma de sus ésteres o-ftálatos pueden usarse también en la composición de la presente invención. Tales alcoholes incluyen al iso-
10 heptanol, isooctanol, isodecanol, 2-etil-hexanol, tridecanol y la mezcla de alcoholes C_7 a C_9 producidos a partir de olefinas de cera craquinizadas que contienen de 6 a 8 átomos de carbono, mediante el proceso "OXO", y que se venden bajo la marca comercial de "ALPANOL".

15 La composición de la mezcla de ácidos puede variarse siempre que se halle presente una proporción efectiva de cada ácido. Adecuadamente, cada ácido se encontrará presente en una concentración del orden del 5 al 50% y preferiblemente del 10 al 40% en peso, aunque pueden emplearse con-
20 centraciones situadas fuera de estos valores. Una fuente conveniente de estos ácidos es la obtenida mediante oxidación de una fracción C_8 a C_{10} ó preferiblemente C_8 a C_9 derivada de procedimientos de producción de benceno, tolueno y p-xileno. Estos hidrocarburos aromáticos derivan me-
25 diante procedimientos de extracción de varias fracciones de hidrocarburos de origen petrolífero, por ejemplo nafta que ha experimentado procesos de reformación para incrementar su contenido en hidrocarburos aromáticos o nafta que ha experimentado procesos de reformación para incrementar su
30 contenido en hidrocarburos aromáticos o nafta que ha sido



craqueada con valor de agua y del que se han separado los
 consiguientes hidrocarburos C-4 y C-5, etileno y propile-
 no. Despues de haberse separado el benceno, tolueno y
 p-xileno de estas fracciones de petróleo, permanecen las
 5 fracciones C₈ a C₁₀. Tales fracciones se obtienen como
 mezclas subproductos y contienen un gran número de alquil
 benceno que con frecuencia son de poco valor, excepto
 como disolventes o combustibles. Una fracción típica con-
 tiene los siguientes alquil-bencenos:

10

- (0,2%) etil-benceno
- (2,5%) (3,1%) o- y p-xileno
- (0,5%) isopropil-benceno
- (0,1%) (4,5%) n-propil-benceno
- (9,8%) (6,5%) hemimeliteno
- 15 (5,2%) (23,6%) 3- y 4-etil-tolueno
- (1,5%) (7,6%) 2-etil-tolueno
- (13,2%) (10,1%) mesitileno
- (51,7%) (29,1%) seudocumeno
- (16,0%) (14,6%) alquil-bencenos C₁₀

20

Las cifras entre paréntesis indican porcentajes en
 peso típicos de tales composiciones. Generalmente es prefe-
 rible una fracción de ebullición más estrecha que la ante-
 rior porque, tras su oxidación, tal fracción puede dar una
 mezcla de ácidos libre del indeseado ácido benzoico. Un
 25 ejemplo de tal fracción de estrecha ebullición presenta la
 siguiente composición:

30

- 50% p/p 3-, y 4-etil-tolueno
- 12% mesitileno
- 12% 2-, etil-tolueno
- 26% 1.2.4-trimetil-benceno (seudocumeno)



La oxidación de estas mezclas, por ejemplo mediante oxidación en fase vapor catalizada con vanadio u oxidación auxiliada con bromo en fase líquida, convierte los grupos alquílicos en grupos carboxílicos. La separación de cualquier ácido benzoico formado deja una mezcla ácida adecuada para la producción de la composición plastificante según la presente invención.

Los diésteres se producen mediante esterificación del alcohol con la mezcla de ácidos, preferiblemente en presencia de un catalizador. Adecuados catalizadores incluyen ácidos minerales, tales como ácido sulfúrico y ácido fosfórico, ácidos sulfónicos orgánicos, tales como ácidos alquilbencenosulfónicos, por ejemplo ácido p-tolueno-sulfónico, óxido de aluminio o sales de estaño. Los alcóxidos de titanio o zirconio, por ejemplo isopropóxido de titanio, son preferidos porque son muy activos y reducen al mínimo el tiempo de reacción. Usando este último tipo de catalizador, la esterificación puede efectuarse a una temperatura de unos 180°C, que se eleva a 230°C aproximadamente durante el curso de la reacción atmosférica, cuya reacción puede efectuarse por cargas o de manera continua. Si se usa un catalizador ácido, tal como ácido sulfúrico, la esterificación se realiza preferiblemente a una temperatura inferior, concretamente a 135-155°C, y bajo presión reducida, por ejemplo de 100 mm inicialmente, descendiendo a 50 mm al avanzar la reacción. En ambos tipos de procedimiento es deseable una atmósfera inerte, por ejemplo de nitrógeno. El agua coproducida en la esterificación puede separarse mediante destilación durante el curso de la reacción, sola o arrastrada con el reactivo alcohólico. Si se desea, puede añadirse un

383083



5 elemento de arrastre, tal como benceno o tolueno, para facilitar la separación del agua. Generalmente, es ventajoso usar un exceso de alcohol sobre la proporción estequiométrica requerida para formar los diésteres. Adecuadamente se usa un exceso del 10 al 25%.

10 La composición según la presente invención se incorpora preferiblemente en el cloruro de polivinilo en una concentración del 10 al 50% y más preferiblemente del 25 al 40% en peso. También pueden hallarse presentes otros aditivos tales como antioxidantes, rellenos, pigmentos y estabilizadores de sales de calcio y plomo.

Seguidamente se describirá adicionalmente la invención con referencia a los siguientes ejemplos.

EJEMPLO

15 (a) Preparación de una composición plastificadora.

20 Se mezclaron 200 g. (1,125 moles) de una mezcla que comprendía un 12% p/p de ácido o-ftálico, un 33% p/p de ácido isoftálico, un 16% p/p de ácido tereftálico, un 12% p/p de ácido trimésico y un 27% p/p de ácido trimelítico, con 436 g de isooctanol (25% de exceso de la proporción estequiométrica requerida para el diéster) y 0,3 g de isopropóxido de titanio. La resultante mezcla se calentó rápidamente a reflujo y se mantuvo a esta temperatura hasta que se hubieron recogido 46 ml de agua. Luego se redujo al 25% el contenido alcohólico de la mezcla de reacción insuflando nitrógeno a través del líquido y se redujo la temperatura a 120°C. Seguidamente se añadieron 4 g de carbón vegetal activado y se agitó la mezcla durante 30 minutos para separar el catalizador. La mezcla filtrada se destiló con vapor de agua a 120°C y a una presión de

25

30



100 mm de Hg, en presencia de más carbón vegetal activado, volviéndose a filtrar finalmente.

Esta técnica de preparación se empleó también, sustituyendo el isooctanol por 2-etil-hexanol e isoheptanol. En las tres preparaciones no se produjo una completa solución de los ácidos mezclados en la mezcla de reacción hasta las etapas finales de la reacción de esterificación, pero se consiguieron bajos valores de ácidos residuales.

(b) Examen de las propiedades plastificadoras.

Los ésteres se incorporaron en la siguiente formulación:

"A"

Cloruro de polivinilo: 100 partes en peso

Plastificante: 50 " " "

Pasta de plomo blanca: 8 " " "

Estearato cálcico: 1 " " "

Se molió la composición a 140/150°C durante 10 minutos y se prensó a 170°C en láminas de 0,050 pulgada de grosor para una investigación preliminar.

Después de la investigación inicial, se evaluó el éster 2-etilhexílico en una serie de concentraciones en las siguientes formulaciones:

"B"

Cloruro de polivinilo: 100 partes en peso

Ester 2-etilhexílico: 30, 40, 50, 60, 70 y 80 partes en peso.

Sulfato de plomo tribásico: 4 partes en peso

Estearato cálcico: 1 parte en peso

También se evaluó el o-ftalato di-2-etilhexílico por comparación en ambas series de ensayos.

Las propiedades de las formulaciones de cloruro de

383083



polivinilo se evaluaron mediante los ensayos expuestos en el Patrón Británico 2782/1965.

Resultados

Formulaciones "A"

5

T A B L A 1

Ester	o-ftalato di-2-etil hexílico	éster 2-etil-hexílico	éster iso-octílico	éster iso-heptílico
Blandura según patrón británico	35,5	26,5	24,0	30,5
Temperatura de flexión en frío	-17,5°C	-13,75	-10,0	-13,5
Módulo 100%, kg/cm ²	106	125	129	115
Resistencia a la tracción kg/cm ²	209	227	224	223
% alargamiento	320	342	332	337
Resistencia volumétrica ohmio-cm 10 ¹³	5,31	26,7	34,4	9,13
% pérdida peso				
4 días	2,28	1,04	2,07	2,62
8 días	4,91	2,34	3,79	5,26
11 días	6,97	3,23	4,96	7,05
14 días	8,09	3,72	5,64	8,08

- 9 - 383083



Los resultados de las formulaciones "B" se muestran en la Tabla II y en los gráficos adjuntos, en los que se ha trazado la "Blandura según patrón británico" contra una variedad de propiedades auxiliares. Así, las propiedades de los plastificadores pueden compararse según un efecto "plastificador" fijo.

5

TABLA II

	30	40	50	60	70	80	o-ftalato di-2-etil- hexílico
Blandura según patrón británico	4,0	13,0	27,0	40,0	55,0	66,0	34,5
Temperatura de flexión en frío, °C	+15,25	-1,50	-14,0	-23,0	-32,0	-37,5	- 17,25
Módulo 100% kg/cm ²	218	166	121	89	67	54	105
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	274	235	205	183	160	140	196
% alargamiento	274	297	321	345	371	378	315
Resistencia volumétrica ohmio-cm x 10 ¹³	156	132	59,6	14,3	4,67	1,92	15,4
% pérdida peso							
1 día	0,26	0,23	0,29	0,20	0,25	0,36	1,68
4 días	0,56	0,70	0,83	0,70	0,96	0,96	3,90
7 días	0,80	1,08	1,28	1,27	1,43	1,54	4,81
11 días	1,20	1,68	1,88	1,90	2,22	2,39	5,69
14 días	1,36	2,07	2,24	2,33	2,61	2,90	6,06



Exposición.

5

10

15

Los resultados de la formulación "A" muestran que, aunque sobre una base de peso/peso los ésteres según la presente invención no presentan una eficiencia plástica (blandura según patrón británico) tan elevada como la del ortoftalato, las propiedades auxiliares son tan buenas como las de aquél, y en algunos casos mejores aun. Este efecto se muestra más claramente en los gráficos basados en la formulación "B", en los que, para una determinada blandura patrón, se observa que importantes propiedades, tales como resistividad eléctrica y temperatura de flexión en frío, son mejores que las correspondientes al ortoftalato. La pérdida por volatilidad tras un envejecimiento acelerado por calor de los ésteres octílicos de los ácidos mezclados, era también muy inferior en los ensayos en que se usaron las formulaciones "A" y "B", respecto a la del o-ftalato di-2-etilhexílico.

20

El éster 2-etilhexílico de los ácidos mezclados se comparó con el o-ftalato 2-etilhexílico en cuanto a ritmo de gelificación en cloruro de polivinilo en un plastógrafo Brakender, usando la formulación "B" con 50 partes de cada plastificante. Los tiempos de completamiento de la gelación fueron comparables.

N O T A

25

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 presente invento corresponde a una

30



solicitud de patente británica nº 42710/69 de fecha 27 de agosto de 1969 siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "Procedimiento para la producción de composiciones plastificantes"; caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Procedimiento para la producción de composiciones plastificantes, caracterizado porque comprende esterificar un alcohol o alcoholes que contienen de 4 a 14 átomos de carbono con una mezcla de ácidos que comprende ácido o-ftálico, ácido iso-ftálico, ácido tereftálico, ácido trimésico y ácido trimelítico, en presencia de un ácido mineral, un ácido sulfónico alquil-bencénico, óxido aluminico, una sal de estaño o un catalizador de esterificación de alcóxido de titanio o zirconio.

2º.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el catalizador es un alcóxido de titanio o zirconio y la temperatura de esterificación es de 180°C, elevándose a 230°C durante el curso de la reacción.

3º.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se usa un catalizador ácido, la temperatura de esterificación es de 135 a 155°C y la presión es inicialmente de 100 mm, descendiendo a 50 mm al avanzar la reacción.

4º.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque se usa un exceso de alcohol sobre la proporción estequiométrica requerida para formar los diésteres.

5º.- Procedimiento, según la reivindicación 4ª, caracterizado porque se usa un exceso del 10 al 25%.

6º.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla de ácidos comprende ácido piromelítico.

7º.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, carac-



terizado porque se esterifican uno o más alcoholes primarios.

8º.- Procedimiento, según la reivindicación 7, caracterizado porque se esterifican uno o más alcoholes primarios que contienen de 7 a 13 átomos de carbono.

5

9º.- Procedimiento, según la reivindicación 8, caracterizado porque se esterifican uno o más de los productos isoheptanol, isooctanol, isodecanol, 2-etilhexanol, tridecanol o la mezcla de alcoholes C₇ a C₉ producidos por el procedimiento "OXO" y vendidos bajo la marca comercial de "ALPHANOL".

10

10º.- Procedimiento, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la mezcla de ácidos contiene a cada uno de éstos en una concentración del orden del 5 al 50% en peso.

15

11º.- Procedimiento, según la reivindicación 10, caracterizado porque la mezcla de ácidos contiene a cada uno de éstos en una concentración del orden del 10 al 40% en peso.

20

12º.- Procedimiento, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la mezcla de ácidos se obtiene mediante la oxidación de una fracción C₈ a C₁₀ derivada de procedimientos de producción de benceno, tolueno y xileno.

25

13º.- Procedimiento, según la reivindicación 12, caracterizado porque la mezcla de ácidos se obtiene mediante la oxidación de una fracción C₈ a C₉ derivada de procedimientos de producción de benceno, tolueno y xileno.

30

14º.- Procedimiento, según las reivindicaciones 12 y 13, caracterizado porque la fracción comprende 2-, 3- y 4-etil-tolueno, mesitileno y pseudocumeno.

38308316 NOV



15º.- "Procedimiento para la producción de composiciones plastificantes"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

5

Esta memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

16 NOV. 1970

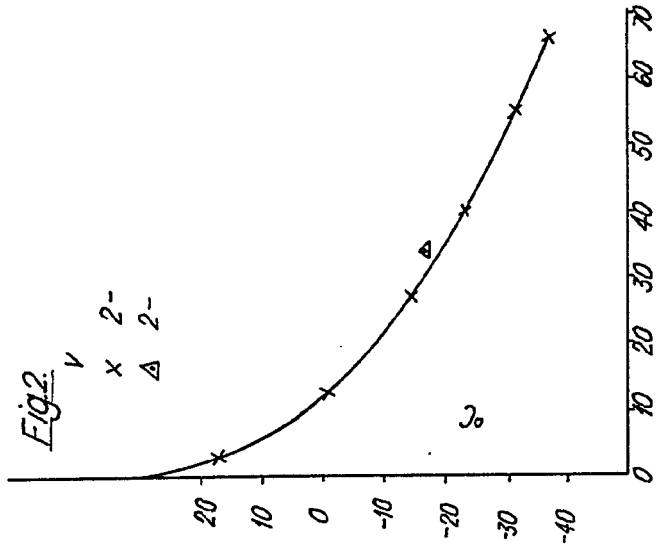
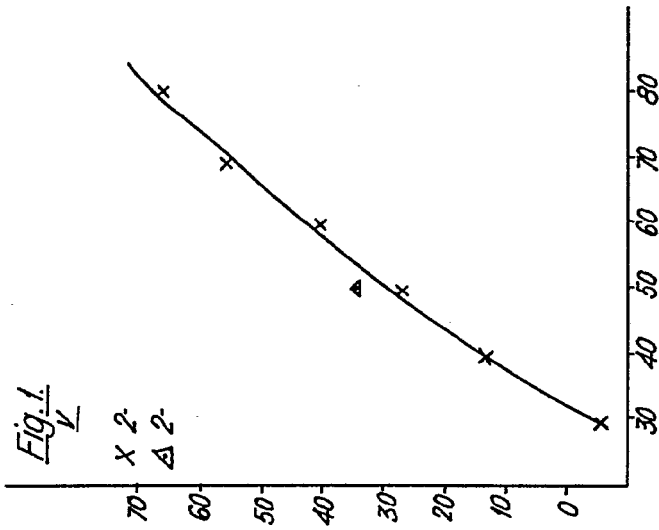
Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

GONZALEZ ACEBO Y MODELA
c. Fernando F. Hernández Riba

383083

383083



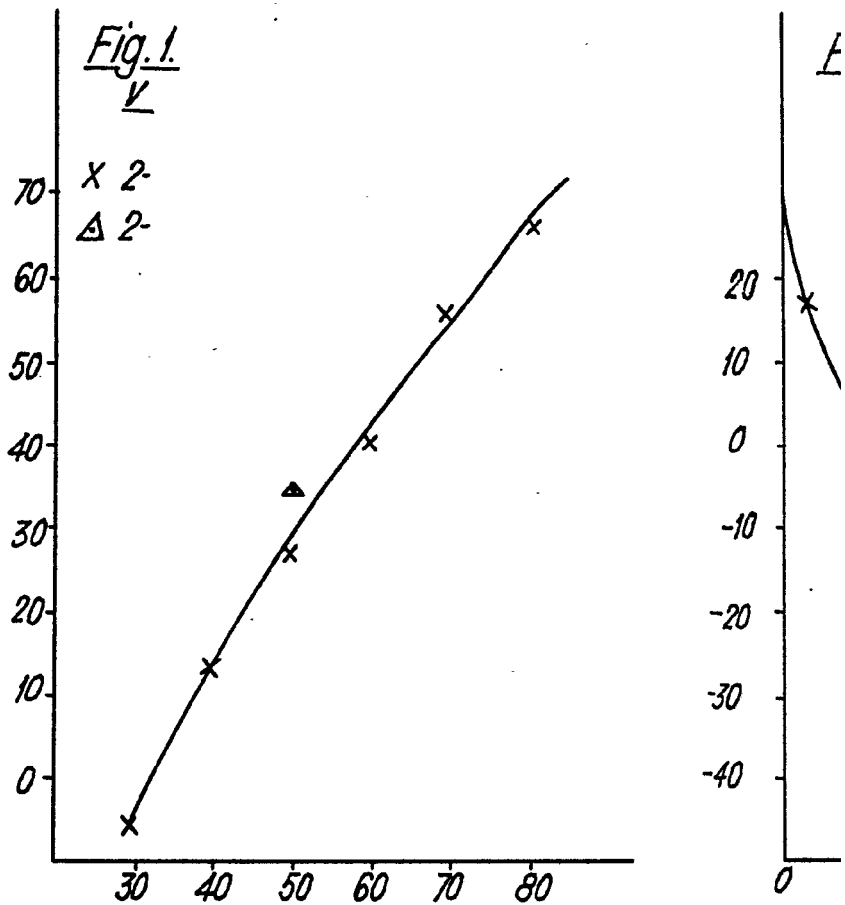
ESCALA VARIABLE

16 NOV 1970

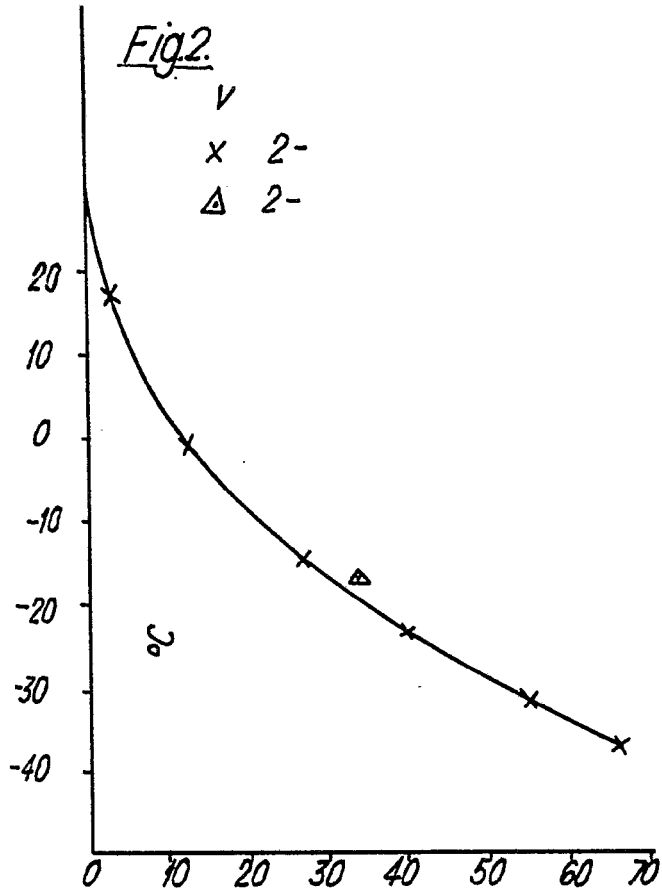
Madrid

CEBO Y MOCOT
 Hermanos Rub

383083



38 30 83



ESCALA
VARIABLE

16 NOV 1970

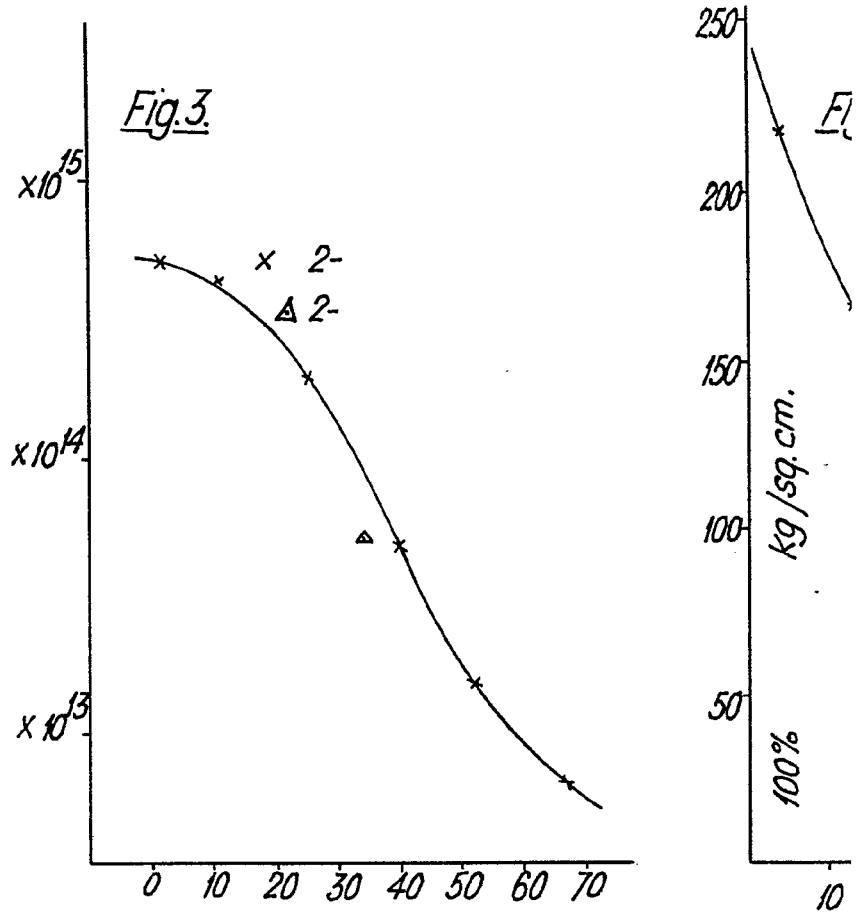
Madrid

ACEBO Y MODET

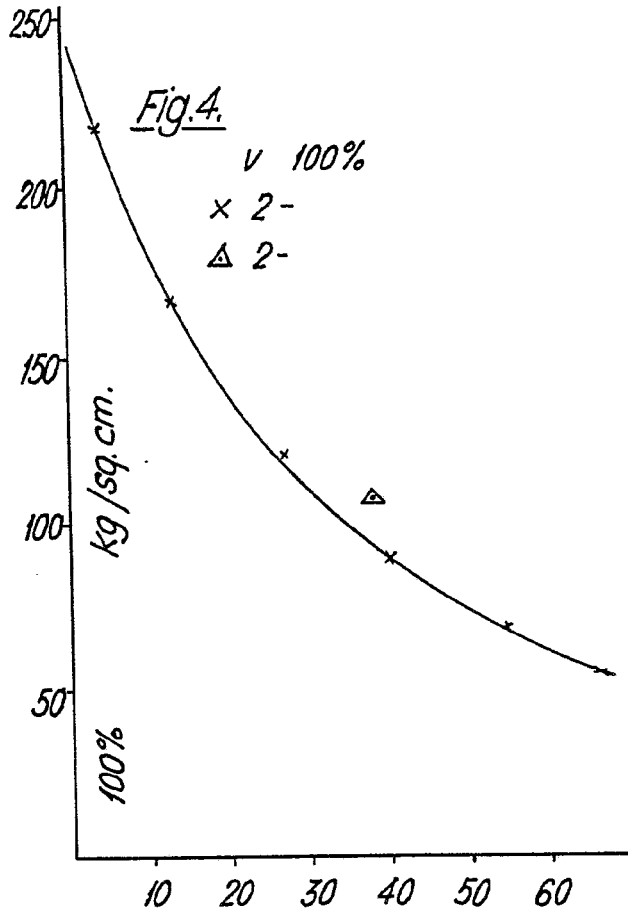
F. Hernández Rote

1.55

383083



38 30 83



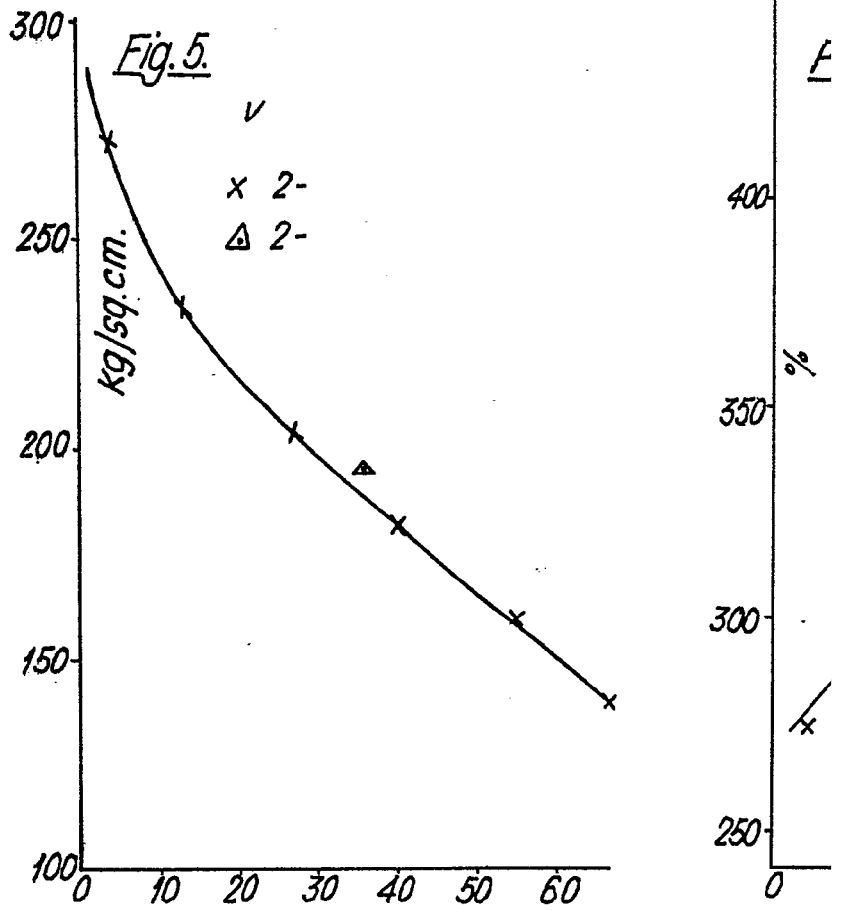
ESCALA
VARIABLE

70

Madrid 16 NOV 1970

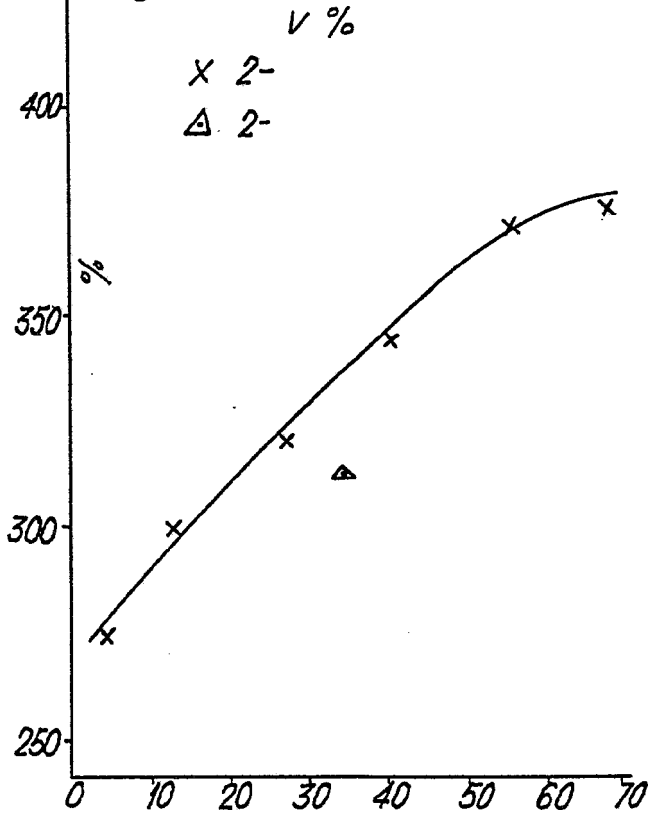
A. GOMEZ ACEBO Y MODES
E. p. Firmador: F. Hernández Rala

383083



38 30 83

Fig. 6.



ESCALA
VARIABLE

16 NOV 1970
GÓMEZ ALBA Y TORRES
Firmado: F. Hernández Rola